

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN
VOLUMÉTRICA DE DUREZA TOTAL Y DUREZA CÁLCICA EN AGUA
POTABLE, NATURAL Y RESIDUAL EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA.**

IVAN JOSÉ CARDOZO ARGEL

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
MONTERÍA - CÓRDOBA**

2020

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN
VOLUMÉTRICA DE DUREZA TOTAL Y DUREZA CÁLCICA EN AGUA
POTABLE, NATURAL Y RESIDUAL EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA.**



IVAN JOSÉ CARDOZO ARGEL

**Trabajo de tesis presentado como requisito para optar el título de
QUÍMICO**

Director

EDINELDO LANS CEBALLOS. M. Sc.

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
MONTERÍA - CÓRDOBA**

2020

NOTA DE ACEPTACIÓN

El trabajo de grado titulado “ **Validación de los métodos analíticos para la determinación volumétrica de dureza total y dureza cálcica en agua potable, natural y residual en el Laboratorio de Aguas de la Universidad de Córdoba**” realizado por el estudiante: IVAN JOSÉ CARDOZO ARGEL, cumple con los requisitos exigidos por la facultad de Ciencias Básicas para optar por el título de QUÍMICO ha sido aprobada.

EDINELDO LANS CEBALLOS. M.SC

Director

BASILIO DÍAZ PONGUTA. M.Sc

Jurado

ROBERTH PATERNINA URIBE M.Sc

Jurado

DEDICATORIA

A Dios y mis padres, Carmen Argel & Ismael Cardozo, a mis hermanos por el apoyo incondicional y confianza que me brindaron en toda mi carrera.

IVAN CARDOZO

AGRADECIMIENTOS

A DIOS por todas las cosas que me ha dado, quien siempre me guio y me dio fortalezas en los momentos difíciles durante toda mi carrera.

A mis padres ISMAEL CARDOZO y CARMEN ARGEL, quienes me apoyaron y acompañaron en este largo camino, a pesar de las difíciles situaciones que pasé, siempre me dieron alientos de seguir adelante y nunca decaer.

A mis hermanos ENRIQUE CARDOZO, ISRAEL CARDOZO, JOSÉ CARDOZO, quienes siempre me motivaron a seguir estudiando y me enseñaron que los sacrificios nos ayudan a ser mejores cada día.

A todos mis familiares quienes siempre estuvieron apoyándome a cada momento y quienes me tendieron la mano cuando la necesitaba.

Al profesor EDINELDO LANS, y a cada miembro del Laboratorio de Aguas de la Universidad de Córdoba, quienes me guiaron en todo el proceso y me dieron la oportunidad de realizar este trabajo en el laboratorio de aguas.

A los profesores BASILIO DÍAZ y ROBERTH PATERNINA por sus observaciones y sugerencias que me permitieron finalizar un trabajo exitoso.

A mis amigos JOSÉ TUIRAN, JESÚS ESTRADA, JOSÉ GUERRA, JESÚS PÉREZ, DUVÁN PÉREZ, SAMUEL SAÉN y a todos aquellos compañeros que me brindaron su amistad en todo este proceso.

A la Universidad de Córdoba y su cuerpo de docentes por permitirme educar en esta gloriosa universidad.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. RESUMEN.....	13
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	15
3. JUSTIFICACIÓN.....	16
4. MARCO TEÓRICO	18
4.1 ANTECEDENTES	18
4.2 GENERALIDADES DEL AGUA.....	19
4.3 DUREZA TOTAL.....	21
4.3.1 Fuentes de dureza.....	22
4.3.2 Consecuencias sobre la salud.....	22
4.3.3 Técnica para la determinación de dureza total.	23
4.3.4 Cálculo.....	24
4.4 DUREZA CÁLCICA.....	25
4.4.1 Técnica para la determinación de dureza total.	26
4.5 VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO	26
4.5.1 Parámetros de validación	27
4.5.1.1 Linealidad	27
4.5.1.2 Exactitud.....	28
4.5.1.3 Límite de detención	30
4.5.1.5 Precisión.....	31
4.5.1.6 Incertidumbre.....	32
4.6 LIMITACIONES E INTERFERENCIAS	34
5. OBJETIVOS.....	35
5.1 OBJETIVO GENERAL	35

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
6. METODOLOGÍA	36
6.1 EQUIPOS Y MATERIALES	36
6.2 REACTIVOS	37
6.3 PREPARACIÓN DE REACTIVOS	37
6.3.1 Dureza total	37
6.3.2 Dureza cálcica	38
6.4 TOMA DE MUESTRA Y ALMACENAMIENTO	39
6.5 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS	39
6.5.1 Determinación de dureza total	39
6.5.1.1 Titulación de muestra	39
6.5.2 Determinación de dureza cálcica	40
6.5.2.1 Titulación de muestra	41
6.6 EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE VALIDACIÓN	42
6.6.1 Dureza total y dureza cálcica	42
6.6.1.1 Linealidad y rango lineal	42
6.6.1.2 Límite de detección (LD)	42
6.6.1.3 Límite de cuantificación	42
6.6.1.4 Precisión	43
6.6.1.4.1 Repetibilidad	43
6.6.1.4.2 Precisión intermedia	43
6.6.1.5 Exactitud	43
6.6.1.6 Incertidumbre	44
7. PLAN DE ANALISIS DE RESULTADOS	45
8. RESULTADOS Y ANÁLISIS	46

8.1	PARÁMETROS DE VALIDACIÓN	46
8.1.1	Dureza total	46
8.1.1.1	Límite de detección del método (LDM)	46
8.1.1.2	exactitud	48
8.1.1.2.1	Exactitud expresada en (%E)	48
8.1.1.2.2	Porcentaje de recuperación (%R)	50
8.1.1.3	Precisión	51
8.1.1.3.1	Repetibilidad.....	51
8.1.1.3.2	Reproducibilidad.....	53
8.1.1.4	Incertidumbre.....	57
8.1.2	Dureza Cálrica.....	62
8.1.2.1	Límite de detección del método (LDM)	62
8.1.2.2	exactitud	64
8.1.2.2.1	Exactitud expresada en (%ER)	64
8.1.2.2.2	Porcentaje de recuperación (%R)	66
8.1.2.3	Precisión	67
8.1.2.3.1	Repetibilidad.....	67
8.1.2.3.2	Reproducibilidad.....	70
8.1.2.4	Incertidumbre	73
9.	CONCLUSIÓN.....	78
10.	BIBLIOGRAFÍA.....	80

ABREVIATURAS

AOAC	Asociación oficial de Química Analítica
CV	Coeficiente de variación
S	Desviación estándar
g	Gramo
U_{exp}	Incertidumbre expandida
u_c	Incertidumbre combinada
μ_{est}	Incertidumbre estándar
LD	Límite de detección
LC	Límite de cuantificación
OMS	Organización Mundial de la Salud
%R	Porcentaje de recuperación
%E	Porcentaje de error
ppm	Partes por millón (mg/L)
\bar{x}	Promedio
S²	Varianza

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de aguas según el grado de dureza.	22
Tabla 2. Valores orientativos aceptables según la AOAC para el factor de recuperación en función de la concentración del analito.	29
Tabla 3. Límites del coeficiente de variación para análisis de trazas en función de la concentración de analito (AOAC).	32
Tabla 4. Concentración de estándar de 5 (mg/L CaCO_3) para el límite de detección del método.....	47
Tabla 5. Concentración de estándar de 5 (mg/L CaCO_3) para el límite de detección del método.....	48
Tabla 6. Exactitud expresada en (%ER).....	49
Tabla 7. Test de Cochram para exactitud en (%E).....	49
Tabla 8. Exactitud en porcentaje de recuperación (%R)	50
Tabla 9. Repetibilidad mediante estándares de 50, 100 y 300 mg/L de CaCO_3	51
.Tabla 10 Test de Cochram para repetibilidad.....	52
Tabla 11. Reproducibilidad entre días mediante estándares de 50, 100 y 300 mg/L de CaCO_3	54
Tabla 12. Test de Cochram para repetibilidad.....	55
Tabla 13. Pruebas de Normalidad para 50 mg/L.....	55
Tabla 14. Pruebas de Normalidad para 100 mg/L.....	56
Tabla 15. Pruebas de Normalidad para 300 mg/L.....	56
Tabla 16. resultados de ANOVA	56

Tabla 17. Incertidumbre combinada total para LDM.....	58
Tabla 18. Incertidumbre combinada total para estándar bajo.....	59
Tabla 19. Incertidumbre combinada total para estándar medio.....	60
Tabla 20. Incertidumbre combinada total para estándar alto.....	61
Tabla 21. Concentración de estándar de 5 (mg/L CaCO ₃) para el límite de detección del método.	63
Tabla 22. Concentración de estándar de 5 (mg/L CaCO ₃) para el límite de cuantificación del método.	64
Tabla 23. Exactitud expresada en porcentaje de error	65
Tabla 24. Test de Cochran para exactitud en porcentaje de error	66
Tabla 25. Exactitud en porcentaje de recuperación	66
Tabla 26. Repetibilidad mediante estándares de 50, 100 y 300 mg/L de CaCO ₃ ..	67
Tabla 27. Test de Cochran para repetibilidad.....	68
Tabla 28. Reproducibilidad entre días mediante estándares de 50, 100 y 300 mg/L de CaCO ₃	70
Tabla 29. Test de Cochran para repetibilidad.....	71
Tabla 30. Pruebas de Normalidad para 50 mg/L.....	71
Tabla 31. Pruebas de Normalidad para 100mg/L.....	72
Tabla 32. Pruebas de Normalidad para 300mg/L.....	72
Tabla 33. Resultados de ANOVA	72
Tabla 34. incertidumbre combinada total para LDM.....	74
Tabla 35. incertidumbre combinada total para estándar bajo.....	75
Tabla 36. incertidumbre combinada total para estándar medio.....	76
Tabla 37. incertidumbre combinada total para estándar alto.....	77

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1. Diagrama de Ishikawa para la identificación de fuentes de incertidumbre.	33
Fig. 2. Gráfico de residuos vs concentración.....	53
Fig. 3 Gráfico de residuos vs concentración.....	69

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A	84
ANEXO B	85
ANEXO C	92
ANEXO D	95
ANEXO E	103
ANEXO F.....	104
ANEXO G	111
ANEXO H	113
ANEXO I.....	118
ANEXO J.....	120

1. RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se validó los métodos analíticos para la determinación de dureza total y dureza cálcica en agua potable, natural y residual, en el laboratorio de aguas de la Universidad de Córdoba, siguiendo como base los respectivos métodos 2340C y 3500B del *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 2017*. La metodología de análisis de dureza total y dureza cálcica consistió en la preparación de estándares de CaCO_3 y su posterior adición de un regulador de pH e indicador respectivos en cada análisis, el cual se midió el volumen de EDTA 0,01N como agente titulante necesario para alcanzar el punto de equivalencia, durante el proceso de titulación en un Bureta digital *TITRETTE* 50 mL.

Con este proceso de validación se buscó verificar la idoneidad de los resultados obtenidos en los análisis, por lo que se evaluaron los parámetros como intervalo de trabajo, límite de detección, límite de cuantificación, precisión (repetibilidad y reproducibilidad), exactitud (porcentaje de error y porcentaje de recuperación) e incertidumbre.

Además, se dio cumplimiento a la norma ISO/NTC/IEC 17025:2017, mediante la evaluación de dichos métodos analíticos en los diferentes tipos de aguas (potable, natural y residual), en los cuales se obtuvieron resultados idóneos y de alto grado de confiabilidad que se compararon con los valores normativos establecidos.

Para la validación de dureza total, se encontró como límite de detección del método 5,33 mg/L. La precisión del método fue evaluada como repetibilidad y reproducibilidad expresadas en coeficiente de variación, para los niveles bajo, medio y alto (50, 100 y 300) mg/L CaCO_3 , los valores determinados de repetibilidad fueron 0,21%, 0,11% y 0,05%, y para reproducibilidad fueron 0,20%, 0,20%, y 0,05%. Igualmente, se determinó para estos mismos niveles de concentración la exactitud, evaluada como porcentaje de error fue 0,15%, 0,22%, y 0,07%, y como porcentaje de recuperación, empleando una adición de 100 mg/L CaCO_3 , proporcionando valores de 96,24% en agua potable, 100,05% en agua natural y

99,39% en agua residual. Así mismo, la incertidumbre se calculó en los niveles bajo $\pm 1,72$ mg/L, medio $\pm 3,44$ mg/L y alto $\pm 10,31$ mg/L.

Para la validación de dureza cálcica, se encontró como límite de detección del método 5,03 mg/L. La precisión del método evaluada como repetibilidad y reproducibilidad expresadas en coeficiente de variación, para los niveles bajo, medio y alto (50,100 y 300) mg/L CaCO_3 , los valores determinados de repetibilidad fueron 0,21%, 0,15% y 0,05%, y para reproducibilidad fueron 0.20%, 0.20%, y 0.06%. Igualmente, se determinó para estos mismos niveles de concentración la exactitud, evaluada como porcentaje de error fue 0,17%, 0,11%, y 0,03%, y como porcentaje de recuperación, empleando una adición de 100 mg/L CaCO_3 , proporcionando valores de 97,11% en agua potable, 99,86% en agua natural y 99,39% en agua residual. Así mismo, la incertidumbre se calculó en los niveles bajo $\pm 1,01$ mg/L, medio $\pm 2,02$ mg/L y alto $\pm 6,03$ mg/L.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el Laboratorio de Agua de la Universidad de Córdoba, es necesario validar el método de dureza total y dureza cálcica para agua potable, natural y residual. La validación del método para laboratorio es indispensable, debido a los requerimientos impuestos por los entes reguladores (IDEAM) o (AOAC) con el objetivo de demostrar que el desempeño del método es adecuado para el análisis ofrecido a terceros y propios de la universidad de Córdoba.

¿Qué sucede si el método para determinar dureza total y cálcica en aguas potables, naturales y residuales en laboratorio no se encuentra validado? Al no estar validadas estas técnicas de análisis el laboratorio no garantiza la calidad del análisis necesarias para ofrecer resultados con alto grado de validez y confiabilidad. Por tanto, este laboratorio de análisis debe cumplir con los parámetros normalizados por la resolución 2115 de junio 22 del 2007 del ministerio de la protección Social y el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial.

Esto establece que el Laboratorio de Aguas de la Universidad de Córdoba, debe cumplir con los criterios de calidad establecidos por los distintos organismos internacionales. Ahora bien ¿El Laboratorio de Aguas cumple con los requisitos y condiciones necesarios para realizar el montaje del método de titulación para la validación? Según las normas del laboratorio, este cumple con todas las condiciones y materiales de referencia requeridos para desarrollar el proceso de validación sin inconveniente.

Para validar el método se debe determinar los parámetros estadísticos de calidad analítica que certifiquen que se ofrece un servicio con resultados válidos.

El Laboratorio de Aguas busca la documentación y validación del método para determinación de dureza total y cálcica en muestras de aguas potable, natural y residual, cumpliendo de esta forma con los requisitos establecidos en la ISO/IEC: 17025: 2017, que rige los laboratorios de ensayos analíticos.

3. JUSTIFICACIÓN

El agua es uno de los elementos más importante para la existencia de la vida en la tierra, este es el elemento más abundante en nuestro planeta, el agua dulce es, por el contrario, escaso. Del total del agua del planeta, 95,50% es agua salada, y el agua dulce representa solamente el 2,50%.

De esta pequeña porción depende una gran variedad de especies incluidos los seres humanos, por lo tanto, la calidad del agua es necesaria para la vida de las personas. Colombia posee 1.600 ríos, y si bien es cierto que es un país privilegiado por la producción de agua y las lluvias, lo es también el hecho de que la carencia de infraestructura sanitaria o el mal funcionamiento de la misma hacen de este país uno de los más críticos en materia de conservación de fuentes de agua y de protección de su calidad (Navarro, 2004).

Por consiguiente, la regulación de la calidad del agua en Colombia es indispensable, debido al consumo en las diferentes regiones del territorio, por esta razón el Ministerio de Salud y Protección Social, creó el Sistema para la Protección y Control de la Calidad del Agua, el cual fue adoptado mediante el Decreto número 1575 del año 2007 y sus Resoluciones reglamentarias, expedidas posteriormente. Además, por la Resolución 2115 de 2007 de los Ministerios de Salud y Protección Social y de Vivienda, Ciudad y Territorio (Ministerio de Salud y Protección Social, 2014).

El Laboratorio de Agua de la Universidad de Córdoba busca revalidar los parámetros de dureza total y dureza cálcica, debido a los requisitos interpuestos por en IDEAM bajo la norma NTC-ISO/IEC 17025 del 2017 (Vega, 2014). El cual debe disponer de los requisitos necesarios para obtener resultados satisfactorios, por la necesidad de validar las metodologías aplicadas en los análisis físico-químicos, con el objetivo de asegurarse de que los resultados obtenidos responden a los fines previstos. Para los fines de una validación, se utilizan

normalmente ciertas mediciones estadísticas, que nos ayudan a establecer si el método se encuentra dentro de un parámetro aceptable, normalmente se determinan la precisión exactitud, repetibilidad, límite de cuantificación, límite de detección (Otero, 2015). De esta forma se origina veracidad a los resultados obtenidos en los análisis.

Este laboratorio pretende garantizar métodos y procedimientos apropiados para todos los ensayos y calibraciones debido a la exigencia en la calidad de los análisis, específicamente en la utilización eficiente de recursos, la mejora continua de los procesos y con el propósito de lograr resultados de calidad que satisfacen plenamente las especificaciones y necesidades del cliente (Vega, 2014).

Con este trabajo de investigación se buscó implementar los procedimientos necesarios que permitan validar los métodos de dureza total y cálcica en muestras de agua potable, natural y residual, que llegan al laboratorio de agua, bajo las normas establecidas en la NTC-ISO/IEC 17025 del 2017, la cual rige en los laboratorios de análisis, garantizando resultados confiables.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 ANTECEDENTES

Un primer antecedente sobre el trabajo de validación corresponde a Cristian vega, quien realizó su trabajo de grado titulada: “ *Validación de un método analítico para la determinación volumétrica de dureza total y dureza cálcica aplicado al análisis de agua potable natural y residual en el Laboratorio de Ambielab Ltda.*” El cual empleo una bureta graduada y se realizó la determinaron de los parámetros de validación para métodos analíticos como linealidad, límite de detección y cuantificación, precisión, exactitud e incertidumbre, los cuales fueron sometidos a diferentes test estadísticos utilizando el *software STATGRAPHISCS plus* y el programa Excel, donde se evidenció la idoneidad y la aceptación de los resultados obtenidos según los criterios establecidos en la AOAC (Vega, 2014)

Este trabajo se relacionó con la investigación realizada, debido al procedimiento a seguir en ambas, proporcionado por el *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 2017*, por lo que se utilizó como material complementario.

Un segundo trabajo es de María Cañón y Danna Pérez, denominado “*Validación de los métodos físico-químicos para control de calidad de agua potable en el laboratorio de una empresa de bebidas gaseosas*”. Donde la empresa requiere del monitoreo y control de calidad del agua potable, los cuales deben poder ser verificados mediante técnicas analíticas estandarizadas y adecuadas para cada parámetro alcalinidad, conductividad, dureza, pH, sólidos totales disueltos y turbiedad. Lo que demuestra la necesidad de validar los métodos físico-químicos a partir del análisis estadístico de la linealidad, límites de detección y cuantificación, precisión y exactitud (Cañón y Pérez, 2019)

Esto se relacionó con la investigación, debido a que, así como empresas y laboratorios, están sometidos al cumplimiento de los requisitos establecidos en la norma ISO 17025:2017, con el objetivo de poder llevar a cabo pruebas analíticas confiables, este estudio sirve como guía, ya que resulta un buen aporte acerca de

información sobre estas normas, también empleadas para la acreditación en ambas investigaciones.

Una tercera investigación es de Esteban Pérez “*Control de calidad en aguas para consumo humano en la región occidental de Costa Rica*” el cual demuestra la importancia de verificar las condiciones de salubridad del agua potable, debido peligros físicos, químicos y biológicos para el hombre, como los parámetros físico-químicos que fueron estudiados (conductividad eléctrica, densidad, pH, dureza total, dureza cálcica, alcalinidad total, cloruros, magnesio y calcio por absorción atómica), en Costa Rica. El estudio arrojó resultados muy favorables, ya que las muestras cumplen con la regulación vigente en el país en cuanto a parámetros de calidad del agua (Pérez, 2016). Demostrando de esta forma como están relacionados ambas investigaciones, desde ámbito la obtención de resultados idóneos y el cumplimiento a las normas que acreditan a los laboratorios, para llevar acabo los análisis con alto grado de confiabilidad.

4.2 GENERALIDADES DEL AGUA

El agua es un elemento esencial para la vida de todos los seres vivientes del planeta, además es un derecho humano fundamental. El 97,20% del agua en el planeta Tierra es salina y solo el 2,50% corresponde a agua fresca; de ese 2,50%, 30,00% es subterránea, 68,00% está en los glaciares y otras capas de nieve y solo el 1.20% es superficial y se encuentra en ríos, lagos y otras formas de agua de superficie (Duarte, 2018). .

El agua constituye uno de los recursos naturales con mayor importancia para la existencia de la vida en la tierra. Indispensable para la sobrevivencia humana. Dado el desmesurado crecimiento económico, poblacional, tecnológico, la presión humana sobre el recurso hídrico se ha incrementado exponencialmente. Debe observarse que, considerando al agua en su conjunto (mares, ríos, lagos, hielos, glaciares, y aguas subterráneas), el problema no es de escasez, sino de disponibilidad (Franco, 2018).

La Ley 142 de 1994 transformó la prestación del servicio de agua potable en Colombia en una actividad industrial. El agua fue considerada un bien económico, que podría ser ofrecido y demandado en el mercado por la población a un precio que cubriera los costos y rentabilidades y así los particulares tendrían incentivos para participar en su provisión (Pérez, Moncada, y Agudelo, 2013). El agua potable para el consumo humano debe cumplir con unos requerimientos específicos de calidad, los cuales certifiquen un consumo adecuado para la ciudadanía.

Para garantizar su consumo humano se implementó en Colombia Decreto No. 1575 de 2007, por el cual se establece el Sistema para la Protección y Control de Calidad del Agua para Consumo Humano y que deben ser reportados por las Autoridades Sanitarias Departamentales y de los municipios Categorías Especial, 1, 2 y 3, al Subsistema de Vigilancia de la Calidad del Agua para Consumo Humano -SIVICAP.

Este decreto dispuso que los laboratorios de análisis de agua para consumo humano en Colombia, deben cumplir con infraestructura, dotación, equipos y elementos de laboratorio necesarios para realizar los análisis, personal competente en esta actividad, participar en el PICCAP, tener implementado un Sistema de Gestión de la Calidad y Acreditación por Pruebas de Ensayo y estar autorizados anualmente por el Ministerio de Salud y Protección Social (Ministerio de Salud y Protección Social, 2018).

En consecuencia, los laboratorios deben ajustarse a los requisitos de la norma NTC ISO/IEC 17025: 2017. Cumpliendo con la necesidad de implementar el sistema de gestión de calidad con sus respectivas exigencias técnicas.

El laboratorio de agua de la universidad de Córdoba, ofrece los servicios de análisis de dureza total y dureza cálcica en distintas matrices agua potable, agua natural y agua residual, aunque no se encuentran validados estas técnicas, por lo que es necesario implementar el plan de validación para estos procedimientos ofrecidos a sus clientes.

4.3 DUREZA TOTAL

La concentración de sustancias disueltas en el agua puede variar, considerablemente, según la localización geográfica y la estación del año. Frecuentemente, en lo que respecta a componentes activos, la concentración relativa de los iones o microcomponentes más importantes del agua, en orden decreciente, es la siguiente:



Los iones de calcio y magnesio son los principales cationes bivalentes y conjuntamente constituyen el 95% de lo que se conoce como Dureza del Agua, la cual es una mezcla compleja y variable de cationes y aniones (Gutiérrez, 2006).

La dureza del agua se puede definir como la concentración total de iones y magnesio (Ca^{+2} y Mg^{+2}). También se podría definir como la suma de la concentración de todos los cationes polivalentes, pero siendo calcio y magnesio los de mayor contribución, se deprecia la contribución del resto (Arteaga, 2018).

$$\text{Dureza(M)} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$$

En el mundo existen una serie de clasificaciones del agua respecto a su contenido de dureza, siendo la clasificación más utilizada la de la Organización Mundial de la Salud (OMS) esquematizada más adelante en la Tabla 1 (Rodríguez, 2016).

Según la clasificación de la Organización Mundial de la Salud (OMS), se define como agua blanda la que presenta concentraciones inferiores a 60 mg/L de carbonato de calcio (CaCO_3), medianamente dura entre 61 y 120 mg/L, dura entre 121 y 180 mg/L y muy dura aquella con valores superiores a 180 mg/L. El calcio se disuelve prácticamente de todas las rocas, y, por lo tanto, se detecta en todas las aguas (Inestroza, 2017).

Tabla 1. Clasificación de aguas según el grado de dureza.

CaCO₃ (mg/L)	Tipo de Agua
0-60	Blanda
61-120	Moderadamente dura
121-180	Dura
>180	Muy dura

Fuente: OMS

4.3.1 Fuentes de dureza.

La dureza del agua se debe a la presencia de sales de magnesio y calcio, esto se debe a las formaciones geológicas por las cuales el agua se filtra previa a su captación. Las aguas subterráneas perforan acuíferos carbonatados que son la mayor influencia en lo que es dureza, en estos acuíferos están compuestos por carbonatos de calcio y magnesio.

Estas aguas en condiciones de pH < 5, es así que estas aguas perforan las rocas, particularmente a los minerales de calcita, el carbonato de calcio (CaCO₃) es el compuesto de mayor importancia ya que puede encontrarse en la corteza terrestre de manera natural en forma de mármol y caliza (Yerovi, 2018).

4.3.2 Consecuencias sobre la salud

El término dureza se refiere al contenido total de iones alcalinotérreos que hay en el agua. Como la concentración de Ca²⁺ y Mg²⁺, es normalmente, mucho mayor que la del resto de iones alcalinotérreos, la dureza es prácticamente igual a la suma de las concentraciones de estos dos iones (Castillo, 2018).

la dureza del agua puede afectar la salud generando desde simples asperezas en la piel o produciendo el endurecimiento del cabello, hasta generar cálculos renales, aumentar la incidencia de ataques cardíacos, relacionarla con anomalías del sistema nervioso y varios tipos de cáncer (Rodríguez y Rodríguez, 2016).

Los resultados de diversos estudios han sugerido que fisiológicamente, los excesos de magnesio (mayores de 125 ppm. En términos del ion Mg^{++}) puede tener cierto efecto catártico sobre la salud del hombre.

Además, otra forma de manifestar los problemas con el agua dura es la formación de sarro, comentado anteriormente, en todas las superficies en contacto con el líquido. El sarro provoca grandes pérdidas económicas ya que obstruye y deteriora calderas, cañerías, termotanques, lavavajillas, lavarropas, cafeteras, torres de refrigeración y cualquier otro sistema o electrodoméstico que utilice agua caliente; mancha y dificulta la limpieza de grifería, vajilla, utensilios, vidrios, ropa, piscinas, jacuzzis, cerámicas, bañeras, etc. En sistemas enfriados por agua y calderas, se producen incrustaciones en las tuberías y una pérdida en la eficiencia de la transferencia de calor (Díaz, 2018).

4.3.3 Técnica para la determinación de dureza total.

En el análisis volumétrico la cantidad de sustancia que se busca se determina de forma indirecta midiendo el volumen de una disolución de concentración conocida, que se necesita para que reaccione con el constituyente que se analiza.

La determinación de la dureza es una prueba analítica útil, que mide la calidad del agua para usos doméstico e industrial. Es una prueba importante para la industria, ya que al calentar el agua dura precipita el carbonato de calcio, el cual ocluye calderas y tubería (Harmonised Tripartite Guideline(ICH), 1996).

Los iones calcio y magnesio forman complejos estables con etilendiaminotetraacetato disódico. El punto final de la titulación es detectado por el indicador Negro de Eriocromo-T, el cual posee rosado en la presencia de calcio y magnesio y un

color azul cuando los cationes están formando complejo con EDTA (Ministerio de Vivienda, 1996).

La determinación de la dureza total se realiza por volumetría, este método de titulación con EDTA, mide los iones de calcio y magnesio y puede aplicarse con la modificación adecuada a cualquier tipo de agua. El EDTA (Ácido etilendiaminotetraacético) forman un complejo soluble quelado cuando se agrega a una solución de ciertos cationes metálicos.

Se agrega una pequeña cantidad de un tinte como Eriochrome Black T a la muestra que contiene iones de calcio y magnesio, previamente tamponada a un valor de pH 10 con una disolución amortiguadora de amoníaco, la muestra se torna de color rojo vino.

Al adicionar el EDTA como valorante, el calcio y el magnesio se complejarán, y cuando todo el magnesio y el calcio se hayan complejoado, la solución cambiará color de vino rojo a azul, marcando el punto final de la titulación (APHA, 2011).

4.3.4 Cálculo

Para determinar la concentración Molar del agente titulante que en este caso es el EDTA se utiliza la siguiente ecuación.

$$M(EDTA) = \frac{[CaCO_3] \times M}{A \times C \times 1000} \quad (1)$$

Donde

A =Volumen de solución del EDTA gastado en la titulación (mL)

C =Peso formula del carbonato de calcio (100 g/mol)

$[CaCO_3]$ =Concentración del estándar de carbonato de calcio (mg/L)

M =Volumen de la muestra titulada (mL)

1000 =Factor de conversión (mg/g)

La determinación de la dureza total se realiza con la siguiente ecuación expresada en mg de $CaCO_3$ /L.

$$DT(mg\ de\ CaCO_3) = \frac{Ax BxCx1000}{M} \quad (2)$$

Dónde:

A = Volumen de solución del EDTA gastados en la titulación (mL)

B = Concentración molar de la solución de EDTA (0,01 M)

C = Peso formula de carbonato de calcio (100 mg)

M = Volumen de la muestra titulada (mL)

1000 =Factor de conversión (mg/g)

4.4 DUREZA CÁLCICA.

El calcio es el principal componente de la dureza en el agua y generalmente se encuentra en un rango de 5 a 500 mg/L en la forma de $CaCO_3$ (Gutiérrez., 2006). El calcio es un elemento químico, de símbolo Ca y de número atómico 40. Se encuentra en el medio interno de los organismos como ion calcio (Ca^{2+}) o formando parte de otras moléculas; en algunos seres vivos se halla precipitado en forma de esqueleto interno o externo (Zamora, 2009).

El calcio se puede determinar con EDTA (sal disódica del ácido etilendiamono tetracético) a un pH aproximadamente de 12, y utilizando indicadores específicos como el ácido carboxílico o el murexida (Gómez, 1995).

4.4.1 Técnica para la determinación de dureza cálcica.

Cuando el ácido entilendiaminotetraacético o sus sales (EDTA) se añade al agua que contiene calcio y magnesio, éste se combina primero con el calcio.

El calcio puede determinarse directamente, usando EDTA, cuando el pH es suficientemente alto para que el magnesio precipite como hidróxido, y se usa un indicador que reaccione únicamente con el calcio. Varios indicadores cambian de color cuando todo el calcio ha formado un complejo en el EDTA a un pH de 12 a 13 (Instituto Ecuatoriano Normalización, 2013).

La determinación de la dureza cálcica se realiza mediante las mismas ecuaciones de la determinación de dureza total, mediante las ecuaciones (7) y (8).

4.5 VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

La validación y/o verificación de métodos analíticos es una actividad fundamental y no opcional para confirmar experimentalmente que el procedimiento analítico es adecuado al propósito. La validación y/o verificación de los métodos, para una determinada aplicación y en las condiciones particulares del laboratorio, permite un conocimiento de las características de funcionamiento del método, proporciona un alto grado de confianza y seguridad en el mismo y en los resultados que se obtienen, e incorpora lo necesario para establecer la trazabilidad metrológica de los resultados.

La validación de un método analítico es un proceso riguroso, dependiente de la técnica y de otros factores tales como la matriz a analizar, analitos, rangos de concentración, parámetros a evaluar, infraestructura disponible (Ministerio de Economía, Fomento y Turismo, 2018).

Dependiendo del tipo de ensayo (normalizado, normalizado modificado, reconocido por la comunidad científica, o desarrollado internamente). En los atributos del método de ensayo y el tipo de ejercicio a desarrollar, se establecen los parámetros a evaluar dentro de estudio, con el fin de determinar las características de desempeño. Estabilidad, efecto matriz, precisión, exactitud, límite detección, límite de cuantificación, selectividad, sensibilidad, robustez e incertidumbre (Instituto Nacional de salud, 2017).

4.5.1 Parámetros de validación

Para llevar a cabo el proceso de validación de los métodos analíticos dureza total y dureza cálcica se tendrán en cuenta los siguientes parámetros estadísticos: linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, precisión e incertidumbre.

4.5.1.1 Linealidad

La linealidad de un procedimiento analítico es su capacidad para obtener resultados de prueba que sean proporcionales ya sea directamente, o por medio de una transformación matemática bien definida, a la concentración de analito en muestras en un intervalo dado.

La linealidad debe establecerse en el intervalo completo del procedimiento analítico. Debería establecerse inicialmente mediante examen visual de un gráfico de señales en función de la concentración del analito contenido. Si parece existir una relación lineal, los resultados de la prueba deberían establecerse mediante métodos estadísticos adecuados (ej.: mediante el cálculo de una línea de regresión por el método de los cuadrados mínimos). Los datos obtenidos a partir de la línea de regresión pueden ser útiles para proporcionar estimaciones matemáticas del grado de linealidad. Se deberían presentar el coeficiente de correlación, la intersección con el eje de ordenadas la pendiente de la línea de regresión y la suma de los cuadrados residuales.

El intervalo del procedimiento se valida verificando que el procedimiento analítico proporciona precisión, exactitud y linealidad aceptables cuando se aplica a muestras que contienen el analito en los extremos del intervalo, al igual que dentro del intervalo (López, 2017).

Un método de ensayo cumple con la linealidad, si al aplicar el modelo de regresión lineal, a los datos correspondientes a las variables independientes y las dependientes, cumple con los criterios para determinar que son un buen modelo de regresión lineal, modelo de predicción mediante el cual y luego de aplicar la transformación matemática, se encuentra que las respuestas son proporcionales a la concentración del compuesto analizado dentro de un intervalo de concentraciones apropiadas.

4.5.1.2 Exactitud

La exactitud describe si un resultado experimental es correcto expresado como la cercanía de la medición a un valor verdadero o aceptado. La exactitud es un término relativo en el sentido de que un método es exacto o inexacto dependiendo en gran medida de las necesidades del científico y de las dificultades del problema analítico (Douglas A. Skoog, 2005).

La exactitud se expresa en función del error absoluto o del error relativo:

$$\% Error = \frac{X_m - x_t}{x_t} * 100 \quad (3)$$

Donde:

X_m : valor medio hallado.

μ : valor aceptado como verdadero.

X_t : valor teórico.

Para evaluar la exactitud cuándo se tiene un patrón de referencia de concentración conocido, se compara el valor hallado con el valor verdadero conocido. Por medio del cálculo de porcentaje de recuperación (Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria (AEFI), 2001).

$$\% \text{Recuperación} = \frac{\bar{x}' - \bar{x}}{x_{\text{adición}}} * 100 \quad (4)$$

Donde:

\bar{x}' : Valor medio de adiciones

\bar{x} : Valor medio sin adiciones.

$x_{\text{adición}}$: Concentración añadida

Según la AOAC los criterios de aceptación que sirven de ayuda a la estimación de la recuperación en función de la concentración del analito, se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2. Valores orientativos aceptables según la AOAC para el factor de recuperación en función de la concentración del analito.

% Analito	Relación	Unidades	R (%)
10	10^{-1}	10%	98 – 102
1	10^{-2}	1%	98 – 102
0,1	10^{-3}	0,1%	97 – 103
0,01	10^{-4}	100 mg/L	95 – 105
0,001	10^{-5}	10 mg/L	90 – 107
0,0001	10^{-6}	1 mg/L	80 – 110
0,00001	10^{-7}	100 µg/L	80 – 110
0,000001	10^{-8}	10 µg/L	60 – 115
0,0000001	10^{-9}	1 µg/L	40 - 120

Fuente. AEFI 2001

4.5.1.3 Límite de detención

Es la menor concentración de la sustancia en una muestra, que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones de operación establecidas. De esta manera, la prueba de límite solamente fundamenta que la concentración del analito está por encima o por debajo de un nivel de seguridad. Este parámetro hace referencia a la mínima concentración del compuesto en estudio que es posible detectar con certeza, es decir que se puede diferenciar la respuesta dado por un blanco, el cual contiene todos los componentes de la muestra menos el compuesto de estudio (Torralvo, 2017).

$$LDM = \overline{C_E} + t_{n-1} x S \quad (5)$$

Donde:

$\overline{C_E}$: Concentración promedio del estándar analizado.

S: desviación estándar de la serie de datos medidos.

t: t-student, se selecciona a partir de la tabla de distribución desigual para n-1 grados de libertad y un nivel de confianza del 95,00%.

4.5.1.4 Límite de cuantificación

Se entiende por límite de cuantificación (LC) de dicho método, la mínima cantidad de analito presente en la muestra que se puede cuantificar, bajo unas condiciones experimentales descritas, con una adecuada precisión y exactitud (González, 2018).

$$LC = X + K_q * S \quad (6)$$

4.5.1.5 Precisión

Es la proximidad entre los resultados de la prueba obtenidos mediante el procedimiento y el valor verdadero (Instituto Nacional de Salud, 2018). La precisión de un procedimiento analítico expresa la cercanía de acuerdo al grado de dispersión entre una serie de mediciones obtenidas del muestreo múltiple de la misma muestra homogénea en las condiciones prescritas. La precisión podría considerarse como la repetibilidad y precisión intermedia.

$$\%CV = \frac{S}{\bar{X}} * 100 \quad (7)$$

Dónde:

S: desviación estándar

\bar{X} : Media aritmética de los resultados

Repetibilidad; La repetibilidad expresa la precisión bajo las mismas condiciones de operación en un corto intervalo de tiempo. La repetibilidad también se denomina precisión intra-ensayo.

Precisión intermedia; La precisión intermedia expresa variaciones dentro de los laboratorios: diferentes días, diferentes analistas, diferentes equipos.

La medida en que se debe establecer la precisión intermedia depende de las circunstancias bajo las cuales se pretende utilizar el procedimiento. Las variaciones que cambian pueden ser días, analistas, equipos, lugar y condiciones de uso.

El cálculo del coeficiente de variación permite deducir el número de réplicas que se deben realizar en el método de ensayo para un determinado intervalo de aceptación. Para análisis de impurezas la AOAC propone una serie de valores límite de coeficiente de variación del método en función de la concentración del analito que se resumen en la siguiente tabla (Asociación Española de Farmaceuticos de la Industria (AEFI), 2001).

Tabla 3. Límites del coeficiente de variación para análisis de trazas en función de la concentración de analito (AOAC).

%Analito	Relación	Unidades	CV%
10	10^{-1}	10%	2,8
1	10^{-2}	1%	2,7
0,1	10^{-3}	0,1%	3,7
0,01	10^{-4}	100 ppm	5,3
0,001	10^{-5}	10 ppm	7,3
0,0001	10^{-6}	1 ppm	11
0,00001	10^{-7}	100 ppb	15
0,000001	10^{-8}	10 ppb	21
0,0000001	10^{-9}	1ppb	30

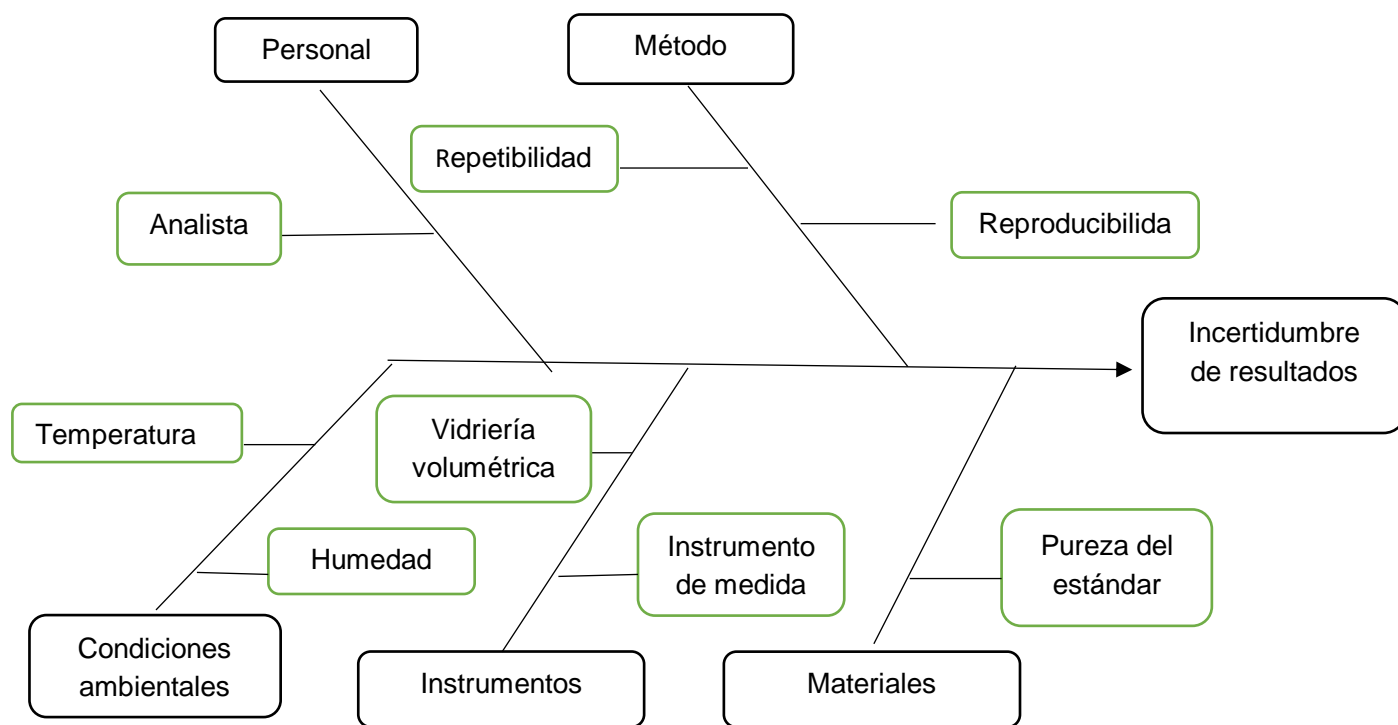
Fuente: AEFI 2001.

4.5.1.6 Incertidumbre

Es un parámetro vinculado al resultado de la medición y que caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente se pueden agregar a la magnitud de la medición(Nacional Accreditation Board, 2012). La incertidumbre es un intervalo asociado con un resultado de medida que expresa el intervalo de valores que razonablemente pueden atribuirse a la cantidad que se está midiendo. Una estimación de la incertidumbre debe tener en cuenta todos los efectos reconocidos que operan en el resultado(Guía Eurachem, 2016).

En la estimación de la incertidumbre global de un método puede ser necesario tratar por separado cada fuente de incertidumbre para obtener su contribución al total, denominada componente de incertidumbre o incertidumbre estándar cuando se expresa como una desviación estándar. Para la mayoría de los propósitos se utiliza la incertidumbre expandida, U, que es un intervalo en el cual se espera encontrar el valor del mensurando con un nivel de confianza dado (Páez, Betancur, Argumedo, Henao, Monsalve. 2017).

Para la determinación de éste parámetro se establecieron las fuentes de incertidumbre durante todo el proceso teniendo en cuenta un diagrama de causa-efecto y las respectivas sus fórmulas (figura 1) (Burgos, Hernandez y Estrada. 2018).



Fuente: Elaboración propia 2019

Fig. 1. Diagrama de Ishikawa para la identificación de fuentes de incertidumbre.

4.6 LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

Cuando el punto final no es claro, tome una alícuota menor o realice una titulación preliminar y establezca el volumen aproximado, sobre otra alícuota adicione a la muestra un 90% del volumen determinado antes de adicionar el tampón y el indicador, continuar con la adición del titulante hasta el punto final

Algunos iones metálicos interfieren produciendo puntos finales débiles o indiferenciados, o provocando un consumo estequiométrico de EDTA. Cuando existen concentraciones muy altas de metales pesados, el calcio y magnesio se determinan por un método diferente y la dureza se obtiene mediante cálculo.

Las materias orgánicas coloidales o en suspensión también pueden interferir en el punto final de la titulación con EDTA. El estroncio y el bario dan interferencia positiva, y una alcalinidad superior a 300 mg/L puede ser la causa de un punto final indistinguible en las aguas duras (Instituto de Hidrología, 2007).

5. OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Validar los métodos analíticos para la determinación de dureza total y cálcica en muestras de agua potable, agua natural y agua residual por medio de titulación con EDTA, en el Laboratorio de Agua de la Universidad de Córdoba.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar el montaje para la validación de los métodos de dureza total y cálcica en muestras de agua potable, agua natural y agua residual bajo las condiciones del Laboratorio Agua de la Universidad de Córdoba estableciendo el cumplimiento de los criterios del *estándar métodos* edición 23.
- Determinar los atributos del método para validar los análisis 2340C y 3500B del estándar métodos: Rango de trabajo, límite de detección, límite de cuantificación, precisión, exactitud, e incertidumbre.
- Elaborar un plan de validación resumido y adaptado a los procedimientos del Laboratorio de Aguas de la Universidad de Córdoba bajo la norma. NTC: ISO/IEC 17025: 2017.

6. METODOLOGÍA

La metodología que se llevó a cabo fue la propuesta en el *Standard methods* (2340C Dureza total y 3500Ca-B Dureza cálcica). Además, se describió el procedimiento para la determinación de los parámetros de validación, reactivos, material de referencia certificado y soluciones preparadas.

6.1 EQUIPOS Y MATERIALES

- pHmetro digital HANNA
- Horno para secado
- Plancha de secado
- Balanza analítica marca PRECISA MODELO XT 120
- Pipetas graduadas de 5 mL Clase A. $\pm 0,03\text{mL}$, 20°
- Pipetas graduadas de 20 mL. Clase A $\pm 0,03\text{mL}$, 20°C.
- Pipetas graduadas de 50 mL . Clase A $\pm 0,05\text{mL}$, 20°C.
- Pipetas graduadas de 100 mL. Clase A $\pm 0,05\text{mL}$, 20°C.
- Balón de 500 mL, Clase A. $\pm 0,25\text{mL}$
- Balón 1000 mL, Clase A. $\pm 0,45\text{mL}$
- Erlenmeyer de 250 mL, Clase A. $\pm 0,15\text{M}$
- Probeta de 50 mL, clase A
- Bureta digital *TITRETTE* 50 mL.
- Beakers de 50 mL y 100 mL

6.2 REACTIVOS

- Carbonato de calcio (CaCO_3), estándar primario.
- EDTA estándar.
- Ácido clorhídrico concentrado.
- Sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).
- Hidróxido de amonio (NH_4OH).
- Cloruro de sodio (NaCl)
- Cloruro de amonio (NH_4Cl).
- Rojo de metilo.
- Negro de eriocromo T.
- Murexida.
- Solución de Hidróxido de sodio (NaOH) 0,1N.

6.3 PREPARACIÓN DE REACTIVOS

6.3.1 Dureza total

Solución estándar de carbonato de calcio 1000 mg/L CaCO_3 : Se Pesó 1,0 g de polvo de CaCO_3 anhidro en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Se Colocó un embudo en el cuello del matraz y se agregó, poco a poco HCl hasta que se disolvió todo el CaCO_3 . Se agregó 200 mL de agua destilada y se hirvió durante unos minutos para expulsar el CO_2 . Se agregó unas gotas de indicador rojo de metilo y ajustó al color naranja intermedio agregando NH_4OH o HCl, según lo necesario. Se transfirió cuantitativamente y diluyó a 1000 mL con agua destilada.

Solución estándar de EDTA 0.01M: Se pesó 3,723 g de reactivo analítico sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético dihidratada (EDTA), y se disolvió en agua destilada hasta 1000 mL.

Solución reguladora: se disolvió 16,90 g de amonio cloruro (NH_4Cl) en 143 mL de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH). Luego se añadió 1.25 g de sal de magnesio de EDTA y diluyó a 250 mL con agua destilada. Si la sal de magnesio de EDTA no está disponible, disuelve 1.179 g de sal di sódica de EDTA dihidratada y 0,780 g de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) o 0,644 g de cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 50 mL de agua destilada. Se agregó esta solución a 16,90 g de NH_4Cl y 143 mL de NH_4OH concentrado, y se diluyó a 250 mL con agua destilada.

Indicador negro de eriocromo T. Es la sal sódica del ácido 1-(1-idroxi-2-naftilazo)-5-notri-2-naftol-4-sulfónico. Se disolvió 0,50 g de indicador en 100 g de 2,2,2-nitilotrietanol.

6.3.2 Dureza cálcica

Para desarrollar el procedimiento de validación de dureza cálcica se preparó las mismas soluciones estándar utilizadas para la validación de dureza total, con la excepción del hidróxido de sodio y el indicador murexida.

Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1N: Se disolvió 40 g de hidróxido de sodio en 1000 mL de agua destilada.

Indicador murexida: Se preparó una forma estable del indicador, moliendo juntos en un mortero 0,20 g de colorante en polvo y 100 g de NaCl sólido; se maceró, homogenizó y tamizó en una malla de 40 a 50 mm.

6.4 TOMA DE MUESTRA Y ALMACENAMIENTO

Las muestras recolectadas para los análisis de dureza total y dureza cálcica (agua potable suministro de agua de la ciudad de Montería (Universidad de Córdoba), agua natural Río Sinú (bocatoma CINPIC- Universidad de Córdoba) y agua residual (Registro vertimiento final- Universidad de Córdoba)), fueron almacenadas en recipientes de plásticos o vidrio borosilicato limpio y transportadas en refrigeración.

Las muestras recolectadas se analizaron en el menor tiempo posible luego de su recolección, debido a que la duración máxima de almacenamiento recomendada es de 6 meses.

6.5 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

Se presentaron los siguientes procedimientos de análisis para la determinación de dureza total y dureza cálcica por medio del método volumétrico de titulación con EDTA.

6.5.1 Determinación de dureza total

El desarrollo del método en agua residual requirió realizar un pretratamiento de la muestra, el cual consta de una digestión de ácido nítrico-ácido sulfúrico o ácido nítrico-ácido perclórico y luego ajustar el pH de la disolución a una escala de 9, utilizando amoníaco.

6.5.1.1 Titulación de muestra

1. Se midió con una probeta, 50 mL de la muestra de agua, o una alícuota menor diluida adecuadamente hasta 50 mL con agua destilada y se transfirió a un Erlenmeyer de 250 mL.

2. Se agregó de 1 a 2 mL de solución tampón. Por lo general, 1 mL fue suficiente para dar un pH de 10,0 a 10,1.
3. Adicionó dos gotas de solución indicadora (negro de Eriocromo T).
4. Se agitó vigorosamente hasta una disolución completa del indicador. Si cambió a color azul de inmediato la dureza era equivalente a (0), si no cambió se continua con el siguiente paso.
5. Se tituló con estándar EDTA 0,01 M, desde la bureta digital con agitación constante hasta que desapareció el ultimo tinte rojizo y cambió a color azul en el punto final. Se anotó el volumen de la solución de EDTA gastado.
6. Si no se observaba claramente el punto final de titulación era posible que en muestra existan interferencias. Para solucionar esto, a la muestra se le adicionó el inhibidor de interferencia adecuada.

La dureza total del agua se determinó mediante la siguiente ecuación en unidades de mg CaCO₃/ L.

$$DT(mg \text{ de } CaCO_3) = \frac{A \times B \times C \times 1000}{M} \quad (8)$$

Donde:

A= Volumen de solución del EDTA gastados en la titulación (mL)

B= Concentración molar de la solución de EDTA (0,1 M)

C= Peso formula de carbonato de calcio (100 mg)

M= Volumen de la muestra titulada (mL)

1000=Factor de conversión (mg/g)

6.5.2 Determinación de dureza cálcica

El desarrollo del método en aguas residuales requirió realizar un pretratamiento de la muestra, el cual constó de una digestión de ácido nítrico-ácido sulfúrico o ácido nítrico-ácido perclórico y luego ajustar el pH de la disolución a una escala de 9, utilizando amoníaco.

6.5.2.1 Titulación de muestra

1. Se midió con una probeta 50 mL de la muestra de agua, o una alícuota menor diluida adecuadamente hasta 50 mL con agua destilada y se transfirió a un Erlenmeyer de 250 mL.
2. Se adicionó 2 mL de solución de hidróxido de sodio 1N para alcanzar un pH de 12 a 13.
3. Se agregó una cantidad adecuada 0,20 g del indicador murexida. Se agitó hasta disolución del indicador.
4. Se tituló en el menor tiempo posible para evitar la precipitación de CaCO_3 y la precipitación del indicador. Se adicionó el valorante EDTA lentamente, con agitación continua hasta el cambio de color rojizo a purpura en el punto final.

La dureza cálcica del agua se determinó mediante la siguiente ecuación en unidades de mg CaCO_3 / L.

$$D_{Ca}(\text{mg de } \text{CaCO}_3) = \frac{A \times B \times C \times 1000}{M} \quad (9)$$

Donde:

A = Volumen de solución del EDTA gastados en la titulación (mL)

B = Concentración molar de la solución de EDTA (0,01 M)

C = Peso formula de carbonato de calcio (100 mg)

M = Volumen de la muestra titulada (mL)

1000 =Factor de conversión (mg/g)

6.6 EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

6.6.1 Dureza total y dureza cálcica

6.6.1.1 Linealidad y rango lineal

Se evaluó la linealidad, preparando estándares de trabajo con concentraciones 50, 100 y 300 mg/L de CaCO_3 a partir de una solución estándar madre de 1000 mg/L CaCO_3 , las cuales se analizaron por septuplicado, mediante el método de titulación volumétrica.

Para el rango lineal se tuvo en cuenta el historial de ingreso de las concentraciones de las muestras analizadas en el Laboratorio Agua de la Universidad de Córdoba y las directrices establecidas en el *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* 2017, el cual indica que no se genere un gasto excesivo del titulante EDTA, por lo que se estableció un rango lineal entre 5mg/L Y 300 mg/L.

6.6.1.2 Límite de detección (LD)

Se calculó mediante siete réplicas de muestras agua fortificada, dopadas con una concentración de 5 mg/L de CaCO_3 . Luego se determinó la concentración promedio, posteriormente se reemplazaron los datos en la (Ec. 6), con un *t-student* del 99% de confianza para un $n-1$, para ambos métodos de dureza total y dureza cálcica. Este procedimiento se aplicó para las muestras de agua potable, residual y natural.

6.6.1.3 Límite de cuantificación el método

Para este parámetro se determinó la concentración del analito correspondiente a la desviación estándar obtenido en el LDM, el cual luego es multiplicado por un

factor K_q . El valor de la constante K_q es 10 según la IUPAC. Estos se reemplazaron en la ecuación (6).

6.6.1.4 Precisión.

La repetibilidad y la reproducibilidad se evaluaron mediante tres niveles de concentración bajo de 50 mg/L, medio de 100 mg/L y alto de 300 mg/L, que abarcaron el rango lineal para los métodos de dureza total y dureza cálcica.

6.6.1.4.1 Repetibilidad

Se evaluó por septuplicado de réplicas de cada solución estándares (50, 100 y 300 mg/L de CaCO_3), bajo las mismas condiciones de operación (mismo día, mismo analista, mismo equipo y mismos reactivos). Mediante la ecuación (8) se determinó la concentración, la desviación estándar (que se calculó en Excel) y el coeficiente de variación con la ecuación (7), con lo que se obtuvo la repetibilidad para el método en cada nivel de concentración.

6.6.1.4.2 Reproducibilidad

Este parámetro se evaluó por septuplicado de réplicas de cada solución estándares (50, 100 y 300 mg/L de CaCO_3), bajo diferentes condiciones de precisión (diferentes días, mismo analista, mismo equipo y mismos reactivos). Empleando la ecuación (8), para determinar la concentración y la ecuación (7), para el coeficiente de variación.

6.6.1.5 Exactitud

Para evaluar la exactitud se analizaron por septuplicado tres niveles de concentración (bajo, medio y alto) que cubran el rango lineal.

Se prepararon y analizaron estándares de concentración bajo 50 mg/L, medio 100 mg/L y alto 300 mg/L de CaCO_3 , por tres días diferentes, a partir de estos ensayos se calculó el porcentaje de error (%E) con la ecuación (3), el cual se determinó para cada ensayo y un porcentaje de error promedio (%E_{pro}) para cada uno de los niveles de concentración.

En el caso del porcentaje de recuperación, se doparon las muestras de agua potable, natural y residual de concentración conocida, con un estándar 100 mg/L CaCO_3 . Se analizarán por septuplicado y se determinaron los resultados mediante la ecuación (4).

6.6.1.6 Incertidumbre

Este parámetro se determinó estableciendo todas las fuentes de incertidumbre usadas en el desarrollo del método (personal, método, condiciones ambientales, vidriería volumétrica, pureza del estándar) y al final se sumaron cada aparte a una sola incertidumbre.

- Incertidumbre STD CaCO_3 de 1000mg/L
- Incertidumbre preparación titulante EDTA 0,01 m
- Incertidumbre preparación del tampón de pH 10
- Incertidumbre de la bureta
- Incertidumbre de las alícuotas de estándares usados
- Incertidumbre preparación de estándares mg/L, bajo, medio y alto
- Incertidumbre Repetibilidad y Reproducibilidad

7. PLAN DE ANALISIS DE RESULTADOS

Para realizar en análisis estadístico de resultados arrojados en la validación del método se utilizaron las siguientes pruebas:

Análisis de varianza

El análisis de varianza, también conocido como ANOVA, es el análisis estadístico en el cual se compara más de dos medias entre sí. Para ese fin, se debe proceder a comparar las diferencias entre cada grupo y las observaciones realizadas, específicamente se empleó para comparar los resultados obtenidos entre cada nivel de concentración bajo 50 mg/L, medio 100 mg/L y alto 300 mg/L de CaCO_3 , como se observa en la tabla.12.

Prueba de COCHRAN

El Test de la Q de Cochran es un test para comprobar la igualdad de varias muestras relacionadas en una variable dicotómica. Es un test equivalente al test de McNemar, pero para más de dos poblaciones.

El contraste de hipótesis tiene como hipótesis nula la igualdad de proporciones

Test de SHAPIRO WILKS

El test de Shapiro-Wilks plantea la hipótesis nula que una muestra proviene de una distribución normal. Elegimos un nivel de significancia, por ejemplo 0,05, y tenemos una hipótesis alternativa que sostiene que la distribución no es normal.

8. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los ensayos desarrollados durante las validaciones de dureza total y dureza cálcica, produjeron los siguientes resultados.

8.1 PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

8.1.1 Dureza total

8.1.1.1 Límite de detección del método y Límite de cuantificación del método.

Para la determinación del límite de detección del método (LDM) se analizaron muestras por septuplicado de un estándar de 5 mg/L de CaCO_3 , el cual este límite de detección aplica para los tres tipos de agua, agua potable, agua natural y agua residual, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla.4.

Todos los datos arrojados en los ensayos se sometieron a rechazo de datos para establecer con que datos se podrían trabajar (**Anexo A** Tabla. 1 y Tabla. 2), en el cual se observó que los T calculados no superan al T de rechazo, lo que nos indica que no arrojó ningún dato anómalo, lo que significa que todos los datos estadísticos son influyentes dentro de la población en la determinación del LDM estimado, por lo que no rechazamos ningún dato.

Tabla 4. Concentración de estándar de 5 (mg/L CaCO₃) para el límite de detección del método.

Estándar de 5 (mg/L CaCO₃)	
Ensayos	mg/L CaCO₃
1	5,00
2	4,90
3	5,20
4	5,00
5	5,00
6	5,10
7	5,00
Promedio	5,03
Desv. Estandar	0,10
t_{n-1}	3,14
LDM	5,33

Para el determinar LDM se calculó en primera instancia la concentración promedio de los ensayos realizados, posteriormente se reemplazaron los datos en la (Ec. 6), con un *t-student* del 99% de confianza para un n-1, con ayuda del programa Excel.

Se utilizó esta concentración de 5 mg/L de CaCO₃, debido a que, en el Laboratorio de Agua de la Universidad de Córdoba, se determinan muestras con concentraciones mayores a 5 mg/L de CaCO₃, para los distintos tipos de aguas.

Para el límite de cuantificación del método se determinó, mediante la desviación estándar obtenido en el LDM, para las siete replicas, el cual luego es multiplicado por un factor K_q. El valor de la constante K_q es 10, según la IUPAC. Estos se reemplazan en la ecuación (6).

Tabla 5. Concentración de estándar de 5 (mg/L CaCO₃) para el límite de cuantificación del método.

Estándar de 5 (mg/L CaCO₃)	
Ensayos	mg/L CaCO₃
1	5,00
2	4,90
3	5,20
4	5,00
5	5,00
6	5,10
7	5,00
Promedio	5,03
Desv. Estándar	0,10
LCM	6,03

8.1.1.2 Exactitud

8.1.1.2.1 Exactitud expresada en porcentaje de error

Para determinar este parámetro se emplearon tres niveles de concentración los cuales fueron: para un rango bajo de 50 mg/L, rango medio 100 mg/L y rango alto 300 mg/L CaCO₃ (ver Anexo B. Tabla 3, Tabla 4, Tabla 5), para evaluar la concentración real de los estándares preparados y utilizados en la validación del método, como se observa en la siguiente Tabla.6:

Tabla 6. Exactitud expresada en (%ER)

Estándar mg/L CaCO ₃ teórico	Ensayo	Concentración Pro.	%E Pro
50	Día 1	50,09	0,15
	Día 2	50,09	
	Día 3	50,06	
100	Día 1	100,10	0,22
	Día 2	100,11	
	Día 3	100,11	
300	Día 1	300,10	0,07
	Día 2	300,11	
	Día 3	300,17	

Para calcular el error relativo (%E) se empleó la ecuación (3); se denoto en la tabla anterior, que a niveles de concentración altos el %E disminuyo en comparación con los demás niveles de concentración más bajos, esto podría deberse a que las cantidades estándar a emplear en la preparación de los niveles concentración altos son relativamente mayores que a niveles bajos, lo que permite cuantificar mejor el analito.

Se aplicó el test de Cochran y se encontró que $G_{exp} < G_{tablas}$, lo que indica que el factor concentración no influye en la variabilidad de los resultados. Este procedimiento se muestra en el (ver Anexo B. Tabla 6), el cual muestra que $G_{expr} = 0,8113$ es menor que $G_{tablas} = 0,870$ lo que prueba que el factor de concentración no afecta la variabilidad de los resultados.

Tabla 7. Test de Cochram para exactitud en (%E).

Analito	G_{exp}	G_{tablas}
Dureza total	0,8113	0,870

8.1.1.2.2 Porcentaje de recuperación

La recuperación se determinó mediante la adición de un estándar de 100 mg/L CaCO_3 a la muestra, para rango medio respectivamente, según el intervalo de trabajo, en matrices de agua potable, natural y residual.

Tabla 8. Exactitud en porcentaje de recuperación (%R)

PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN			
Muestras	Ensayos	%R	%R Prom
Agua potable + Adición	Día 1	96,14	96,24
	Día 2	96,29	
	Día 3	96,29	
Agua natural + Adición	Día 1	100,20	100,05
	Día 2	99,40	
	Día 3	100,00	
Agua residual + Adición	Día 1	99,29	99,39
	Día 2	99,43	
	Día 3	99,46	

Se calculo la concentración de las matrices sin adición mediante la ecuación (2) y para la recuperación la ecuación (4), (ver anexo B Tabla 7, Tabla 8, Tabla 9). Para determinar %R a las matrices de agua se hizo necesario obtener el promedio de las concentraciones sin adicionados, el cual se le resta a la concentración de la muestra con adicionados como en la ecuación (2).

La Tabla muestra que los valores obtenidos en función del porcentaje de recuperación se encuentran dentro de los parámetros establecidos en el guía internacional de asociación oficial de química analítica (AOAC), el cual indica que para concentraciones entre 100 mg/L CaCO_3 debe oscilar entre 80 -110%, lo cual

se cumple en los valores obtenidos en la tabla 3 respecto a los porcentajes de recuperación arrojados por esta concentración de adición, por lo que el método no presentó pérdida del analito (<80%) o interferencia de matriz (>110%).

8.1.1.3 Precisión

Este parámetro se determinó mediante el cálculo de la repetibilidad y la reproducibilidad entre días y entre analista, estos son los dos indicadores más comunes para la validación de parámetros.

8.1.1.3.1 Repetibilidad

Se llevó a cabo mediante la evaluación de muestras en tres niveles de concentraciones conocidas (bajo, medio y alto) de los estándares, por septuplicado de cada nivel de concentración por el mismo analista y el mismo día, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 9. Repetibilidad mediante estándares de 50, 100 y 300 mg/L de CaCO₃.

Parámetros estadísticos	50	100	300
1	50,20	100,00	300,00
2	50,00	100,20	300,00
3	50,00	100,00	300,00
4	50,20	100,20	299,80
5	50,20	100,20	300,00
6	50,00	100,00	300,20
7	50,00	100,20	300,20
\bar{X}	50,10	100,10	300,00
S	0,11	0,11	0,14
%CV	0,21	0,11	0,05

En la tabla anterior se realizó el cálculo de la repetibilidad en términos de porcentaje de coeficiente de variación (%CV), para los tres niveles de concentración (Para el nivel bajo 50 mg/L CaCO_3 es de 0,21%, para el medio 100 mg/L CaCO_3 es de 0,11%, y para el nivel alto 300 mg/L CaCO_3 es 0,05%) por un analista y en un único día (Anexo C Tabla 10). Se observó que la variabilidad de los datos va disminuyendo al aumentar la concentración, lo que nos indica que los datos más dispersos los presenta el nivel de menor concentración (nivel bajo) y el menos disperso el de mayor concentración (nivel alto), esto es debido a la magnitud de las cantidades utilizadas para preparar los estándares.

Según la tabla 3, se observa que los coeficientes de variación están por debajo de los límites establecidos por la AOAC, para un nivel de concentración próximo a 50 ppm se acepta como coeficiente de variación menor a 5,30%, para uno de 100 ppm acepta como límite el valor 5,30%, y para el estándar alto de 300 ppm se acepta menores a 3,70%, por lo que se encontró que los coeficientes de variación están por debajo de los límites establecidos por la AOAC, lo que demuestra que la distribución de la variabilidad medida es homogénea.

Se hizo un test de Cochran para comprobar la homogeneidad de las varianzas, este procedimiento se muestra en el Anexo C (Tabla. 11), el cual muestra que $G_{\text{expr}} = 0,4545$ es menor que $G_{\text{tablas}} = 0,671$, lo que prueba que el factor de concentración no afecta la variabilidad de los resultados.

Tabla 10. Test de Cochran para repetibilidad.

Analito	G_{exp}	G_{tablas}
Dureza total	0,4545	0,671

Se realizó la representación de los residuales versus concentración, para obtener más información, que le dé validez de los datos obtenidos (ver siguiente gráfico).

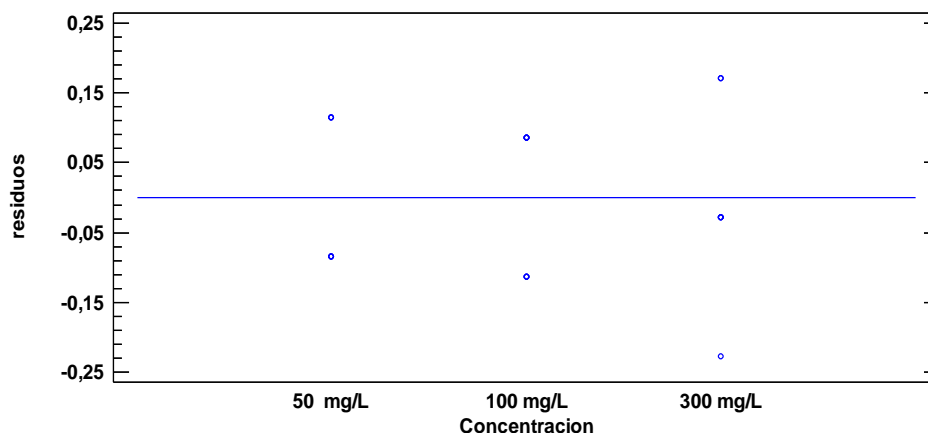


Fig. 2. Gráfico de residuos vs concentración

Al graficar el valor residual versus la concentración se encontró que no refleja tendencia alguna, y se distribuye aleatoriamente.

Al realizar los cálculos estadísticos y los respectivos test, para la repetibilidad se observó que este parámetro estadístico de precisión cumple con los criterios de aceptación de calidad analítica estipulado para este tipo de análisis, según la AOAC, para estos niveles de concentración 50 mg/L, 100 mg/L y 300 mg/L el valor aceptado de coeficiente de variación es 5,30%, 5,30% y 3,70%, los cuales son mayores a los obtenidos experimentalmente en cada nivel bajo 0,21%, medio 0,11% y alto 0,05%, por lo tanto, se acepta que el método de análisis es preciso, debido a que presenta una dispersión aceptable para el método.

8.1.1.3.2 Reproducibilidad

Para evaluar la reproducibilidad se tomaron los datos de la evaluación de la repetibilidad como analista 1, diferentes días y se hicieron análisis a los mismos tres niveles de concentración (ver Anexo C, Tabla 12).

8.1.1.3.2.1 Reproducibilidad entre días

Este índice se calcula mediante los ensayos realizados por un mismo analista entre días (ver Anexo C, Tabla 12), como se muestra en la tabla 5. Donde se observa que los coeficientes de variación se encuentran por debajo del rango establecido por la AOAC, esto evidencia la homogeneidad de la distribución de la variable medida. La homogeneidad se comprobó a través de ANOVA para los distintos niveles de concentración, en el software STATGRAPHISCS plus.

Tabla 11. Reproducibilidad entre días mediante estándares de 50, 100 y 300 mg/L de CaCO₃

Estándares			50	100	300
	mg/L	Parámetros estadísticos	mg/L	mg/L	mg/L
Analista 1	Día 1	X	50,09	100,20	300,10
		S	0,107	0,2000	0,608
		%CV	0,213	0,1996	0,203
Analista 1	Día 2	X	50,09	100,11	300,11
		S	0,107	0,1069	0,254
		%CV	0,213	0,1068	0,085
Analista 1	Día 3	X	50,06	100,11	300,17
		S	0,098	0,1574	0,138
		%CV	0,195	0,1572	0,046
%CV Entre días			0,20	0,20	0,08

Al determinar la reproducibilidad entre días de los tres niveles de concentración, se denoto que tiene un comportamiento similar a la repetibilidad, su variabilidad

disminuye al aumentar la concentración (Para un nivel bajo es 0,20%, para un nivel medio 0,20%, y para un nivel alto es 0,08%), se puede apreciar que, a niveles más bajos, son más dispersos los resultados.

Para realizar el análisis de la varianza (ANOVA), se examinaron los supuestos de homogeneidad de varianzas aplicando el test de Cochran y para el test de normalidad se aplicó la prueba de Shapiro-Wilks para cada día.

Se hizo un test de Cochran para comprobar la homogeneidad de las varianzas, este procedimiento se muestra en el Anexo C (Tabla. 14), el cual muestra que $G_{\text{expr}} = 0,5212$ es menor que $G_{\text{tablas}} = 0,5460$, lo que prueba que el factor de concentración no afecta la variabilidad de los resultados

Tabla 12. Test de Cochram para repetibilidad.

Analito	G_{exp}	G_{tablas}
Dureza total	0,5212	0,5460

Para la normalidad se implementó el test de Shapiro-Wilks en cada concentración de los estándares 50 mg/L, 100mg/L y 300 mg/L.

En una concentración de 50 mg/L el test de Shapiro-Wilks el P-valor: 7,5578E-7 como este valor es menor que 0,05, indican que se rechaza la idea de que los datos provienen de una distribución normal con al menos una confianza del 95% (ver siguiente tabla).

Tabla 13. Pruebas de Normalidad para 50 mg/L

<i>Prueba</i>	<i>Estadístico</i>	<i>Valor-P</i>
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,62236	7,5578E-7

Para la concentración de 100 mg/L el test de Shapiro-Wilks el P-valor: 0,00567643 como este valor es menor que 0,05, indican que se rechaza la idea de

que lo datos provienen de una distribución normal con al menos una confianza del 95% (ver siguiente tabla).

Tabla 14. Pruebas de Normalidad para 100 mg/L

<i>Prueba</i>	<i>Estadístico</i>	<i>Valor-P</i>
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,862389	0,00567643

Por último, la concentración de 300 mg/L el test de Shapiro-Wilks el P-valor: 0,02298 como este valor es menor que 0,05, indican que se rechaza la idea de que lo datos provienen de una distribución normal con al menos una confianza del 95% (ver siguiente tabla).

Tabla 15. Pruebas de Normalidad para 300 mg/L

<i>Prueba</i>	<i>Estadístico</i>	<i>Valor-P</i>
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,892824	0,0229862

Se realizo la prueba de ANOVA con un nivel de confianza de 99,50%, los resultados del ANOVA se representan en la siguiente tabla.

Tabla 16. resultados de ANOVA

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	735000,	2	367500,	10659533,61	0,0000
Intra grupos	2,06857	60	0,0344762		
Total (Corr.)	735002,	62			

Debido al resultado obtenido en el ANOVA para Valor P:0,000, de la prueba-F es menor que 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las 3 variables con un nivel del 95,00% de confianza.

Al realizar los cálculos estadísticos y los respectivos test, para la reproducibilidad se observó que este parámetro estadístico de precisión cumple con los criterios de aceptación de calidad analítica estipulado para este tipo de análisis, según la AOAC, para estos niveles de concentración 50 mg/L, 100 mg/L y 300 mg/L el valor aceptado de coeficiente de variación es 5,30%, 5,30% y 3,70%, los cuales son superiores a los obtenidos experimentalmente en cada nivel bajo 0,20%, medio 0,10% y alto 0,08% por tanto, se acepta que el método de análisis es reproducible y se acepta para la validación.

8.1.1.4 Incertidumbre

Se realizaron los cálculos de la incertidumbre del método volumétrico con el objetivo de establecer las contribuciones a la incertidumbre para determinar la concentración de la dureza total en muestras de agua para tres niveles de concentración: Bajo, Medio y alto.

Para la determinación de la incertidumbre se utilizó una plantilla realizada en el programa Excel obteniéndose la incertidumbre $\pm 0,18$ para LDM, $\pm 1,72$ mg/L para nivel bajo, $\pm 3,44$ mg/L para nivel medio y $\pm 10,31$ mg/L para nivel alto.

El cálculo de la incertidumbre se tuvo en cuenta las siguientes variables (Ver anexo D):

- Incertidumbre STD CaCO_3 de 1000mg/L
- Incertidumbre preparación titulante EDTA 0,01 m
- Incertidumbre preparación del tampón de pH 10
- Incertidumbre de la bureta
- Incertidumbre de las alícuotas de estándares usados
- Incertidumbre preparación de estándares mg/L, bajo, medio y alto
- Incertidumbre Repetibilidad y Reproducibilidad

Tabla 17. Incertidumbre combinada total para LDM

ESTÁNDAR DE 5 mg CaCO₃/L		
Fuente	Incertidumbre estándar relativa (IER)	Incertidumbre estándar relativa al cuadrado (IER)²
Incertidumbre pesaje de CaCO ₃	6,49, E-05	4,22E-09
Incertidumbre pureza de CaCO ₃	1,15, E-06	1,33E-12
Incertidumbre matraz de preparación de estándar	6,57, E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de EDTA	1,83, E-05	3,34E-10
Incertidumbre pureza del EDTA	1,18, E-04	1,39E-08
Incertidumbre matraz de preparación del titulante EDTA	6,57, E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de NH ₄ Cl	4,95, E-06	2,45E-11
Incertidumbre pureza del NH ₄ Cl	2,90, E-05	8,42E-10
Incertidumbre pesaje de EDTA	5,56, E-05	3,10E-09
Incertidumbre pureza del EDTA	1,18, E-04	1,39E-08
Incertidumbre pesaje de MgSO ₄ *7H ₂ O	1,41, E-04	2,00E-08
Incertidumbre pureza del MgSO ₄ *7H ₂ O	1,18, E-04	1,39E-08
Incertidumbre Alícuota de NH ₄ OH	6,06, E-04	3,68E-07
Incertidumbre pureza del NH ₄ OH	1,39, E-02	1,94E-04
Incertidumbre matraz de preparación del tampón	6,98, E-04	4,88E-07
Incertidumbre de la bureta	8,00, E-03	6,40E-05
Incertidumbre alícuota LDM	2,96, E-03	8,78E-06
Incertidumbre pipeta usada para preparar LDM	6,06, E-04	3,68E-07
Incertidumbre matraz usado para preparar LDM	6,57, E-04	4,31E-07
Incertidumbre repetibilidad	7,15, E-03	5,11E-05
Sumatoria		3,21E-04
Raíz		1,79E-02
Incertidumbre final expandida		0,18
Valor reportado con un factor de cobertura K=2 como		5 +/- 0,18

Tabla 18. Incertidumbre combinada total para estándar bajo

ESTÁNDAR DE 50 mg CaCO₃/L		
Fuente	Incertidumbre estándar relativa (IER)	Incertidumbre estándar relativa al cuadrado (IER)²
Incertidumbre pesaje de CaCO ₃	6,49E-05	4,22E-09
Incertidumbre pureza de CaCO ₃	1,15E-06	1,33E-12
Incertidumbre matraz de preparación de estándar	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de EDTA	1,83E-05	3,34E-10
Incertidumbre pureza del EDTA	1,18E-04	1,39E-08
Incertidumbre matraz de preparación del titulante EDTA	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de NH ₄ Cl	4,95E-06	2,45E-11
Incertidumbre pureza del NH ₄ Cl	2,90E-05	8,42E-10
Incertidumbre pesaje de EDTA	5,56E-05	3,10E-09
Incertidumbre pureza del EDTA	1,18E-04	1,39E-08
Incertidumbre pesaje de MgSO ₄ *7H ₂ O	1,41E-04	2,00E-08
Incertidumbre pureza del MgSO ₄ *7H ₂ O	1,18E-04	1,39E-08
Incertidumbre Alícuota de NH ₄ OH	6,06E-04	3,68E-07
Incertidumbre pureza del NH ₄ OH	1,39E-02	1,94E-04
Incertidumbre matraz de preparación del tampón	6,98, E-04	4,88E-07
Incertidumbre de la bureta	8,00E-03	6,40E-05
Incertidumbre alícuota estándar bajo	5,81E-03	3,37E-05
Incertidumbre pipeta usada para preparar estándar bajo	6,06E-04	3,68E-07
Incertidumbre matraz usado para preparar estándar bajo	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre reproducibilidad entre analistas	1,38E-03	1,91E-06
Incertidumbre repetibilidad	8,07E-04	6,51E-07
Sumatoria		2,97E-04
Raíz		1,72E-02
Incertidumbre final expandida		1,72
El valor es reportado con un factor de cobertura K=2 como		50 +/- 1,72

Tabla 19. Incertidumbre combinada total para estándar medio

ESTÁNDAR DE 100 mg CaCO₃/L		
Fuente	Incertidumbre estándar relativa (UR)	Incertidumbre estándar relativa al cuadrado (UR)²
Incertidumbre pesaje de CaCO ₃	6,49E-05	4,22E-09
Incertidumbre pureza de CaCO ₃	1,15E-06	1,33E-12
Incertidumbre matraz de preparación de estándar	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de EDTA	1,83E-05	3,34E-10
Incertidumbre pureza del EDTA	1,18E-04	1,39E-08
Incertidumbre matraz de preparación del titulante EDTA	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de NH ₄ Cl	4,95E-06	2,45E-11
Incertidumbre pureza del NH ₄ Cl	2,90E-05	8,42E-10
Incertidumbre pesaje de EDTA	5,56E-05	3,10E-09
Incertidumbre pureza del EDTA	1,18E-04	1,39E-08
Incertidumbre pesaje de MgSO ₄ *7H ₂ O	1,41E-04	2,00E-08
Incertidumbre pureza del MgSO ₄ *7H ₂ O	1,18E-04	1,39E-08
Incertidumbre Alícuota de NH ₄ OH	6,06E-04	3,68E-07
Incertidumbre pureza del NH ₄ OH	1,39E-02	1,94E-04
Incertidumbre matraz de preparación del tampón	6,98E-04	4,88E-07
Incertidumbre de la bureta	8,00E-03	6,40E-05
Incertidumbre alícuota estándar medio	5,81E-03	3,37E-05
Incertidumbre pipeta usada para preparar estándar medio	6,06E-04	3,68E-07
Incertidumbre matraz usado para preparar estándar medio	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre reproducibilidad entre días	1,39E-03	1,92E-06
Incertidumbre repetibilidad	4,04E-04	1,63E-07
Sumatoria		2,96E-04
Raíz		1,72E-02
Incertidumbre final expandida		3,44
El valor es reportado con un factor de cobertura K=2 como		100 +/- 3,44

Tabla 20. Incertidumbre combinada total para estándar alto

ESTÁNDAR DE 300 mg CaCO₃/L		
Fuente	Incertidumbre estándar relativa (UR)	Incertidumbre estándar relativa al cuadrado (UR)²
Incertidumbre pesaje de CaCO ₃	6,49E-05	4,22E-09
Incertidumbre pureza de CaCO ₃	1,15E-06	1,33E-12
Incertidumbre matraz de preparación de estándar	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de EDTA	1,83E-05	3,34E-10
Incertidumbre pureza del EDTA	1,18E-04	1,39E-08
Incertidumbre matraz de preparación del titulante EDTA	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de NH ₄ Cl	4,95E-06	2,45E-11
Incertidumbre pureza del NH ₄ Cl	2,90E-05	8,42E-10
Incertidumbre pesaje de EDTA	5,56E-05	3,10E-09
Incertidumbre pureza del EDTA	1,18E-04	1,39E-08
Incertidumbre pesaje de MgSO ₄ *7H ₂ O	1,41E-04	2,00E-08
Incertidumbre pureza del MgSO ₄ *7H ₂ O	1,18E-04	1,39E-08
Incertidumbre Alícuota de NH ₄ OH	6,06E-04	3,68E-07
Incertidumbre pureza del NH ₄ OH	1,39E-02	1,94E-04
Incertidumbre matraz de preparación del tampón	6,98E-04	4,88E-07
Incertidumbre de la bureta	8,00E-03	6,40E-05
Incertidumbre alícuota estándar alto	5,81E-03	3,37E-05
Incertidumbre pipeta usada para preparar estándar alto	6,06E-04	3,68E-07
Incertidumbre matraz usado para preparar estándar alto	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre reproducibilidad entre días	1,04E-03	1,08E-06
Incertidumbre repetibilidad	1,74E-04	3,02E-08
	Sumatoria	2,95E-04
	Raíz	1,72E-02
	Incertidumbre final expandida	10,31
El valor es reportado con un factor de cobertura K=2 como		300 +/- 10,31

8.1.2 Dureza Cálcica

Se determinaron los diferentes parámetros estadísticos, con el objetivo de poder implementar este método analítico en distintos tipos de agua, potable, natural y residual, en el Laboratorio de Agua de la Universidad de Córdoba.

8.1.2.1 Límite de detección del método y Límite de cuantificación del método.

Se calculo el límite de detección del método (LDM), analizando las muestras por septuplicado de un estándar de 5 mg/L de CaCO_3 , el cual este límite de detección aplica para los tres tipos de agua, agua potable, agua natural y agua residual, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla.11.

Los datos obtenidos se sometieron a rechazo de datos para establecer con que datos se podrían trabajar (Anexo E Tabla.47 y Tabla.48). En el cual se observó que los T calculados no superan al T de rechazo, lo que nos indica que no arrojo ningún dato anómalo, lo que significa que todos los datos estadísticos son influyentes dentro de la población en la determinación del LDM estimado, por lo que no rechazamos ningún dato.

Tabla 21. Concentración de estándar de 5 (mg/L CaCO₃) para el límite de detección del método.

Estándar de 5 (mg/L CaCO₃)	
Ensayos	mg/L CaCO₃
1	5,10
2	5,00
3	5,00
4	5,20
5	5,00
6	5,00
7	5,10
Promedio	5,10
Desv. Estándar	0,08
t_{n-1}	3,14
LDM	5,30

En la determinación del límite de detección del método se agregó al agua grado reactivo una concentración de analito cercano al LDM estimado teóricamente 5 mg/L. Se realizaron ensayos por septuplicado, donde se encontró que el LDM de 5,30 mg/L, observado en la tabla anterior.

Para el determinar LDM se calculó en primera instancia la concentración promedio de los ensayos realizados, posteriormente se reemplazaron los datos en la (Ec. 6), con un *t-student* del 99% de confianza para un n-1, con ayuda del programa Excel.

Para el límite de cuantificación del método se determinó, mediante la desviación estándar obtenido en el LDM, para las siete replicas, el cual luego es multiplicado por un factor K_q. El valor de la constante K_q es 10 según la IUPAC. Estos se reemplazan en la ecuación (6).

Tabla 22. Concentración de estándar de 5 (mg/L CaCO₃) para el límite de cuantificación del método.

Estándar de 5 (mg/L CaCO₃)	
Ensayos	mg/L CaCO₃
1	5,10
2	5,00
3	5,00
4	5,20
5	5,00
6	5,00
7	5,10
Promedio	5,10
Desv. Estándar	0,08
LC	5,90

8.1.2.2 Exactitud

Se determinó la exactitud en función de porcentaje de error(%ER) y en función del porcentaje de recuperación (%R) como se muestra en las siguientes tablas.

8.1.2.2.1 Exactitud expresada en porcentaje de error

La exactitud en porcentaje de error se evaluó mediante tres niveles de concentración los cuales fueron: para un rango bajo de 50 mg/L, rango medio 100 mg/L y rango alto 300 mg/L CaCO₃ (ver anexo F. Tabla 49, Tabla 50, Tabla 51), Se determinaron las concentraciones de los estándares y los porcentajes de error (%ER), utilizados en la validación del método, los cuales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 23. Exactitud expresada en porcentaje de error

Estándar mg/L CaCO₃ teórico	Ensayo	Concentración Pro	%E pro
50	Día 1	50,09	0,17
	Día 2	50,10	
	Día 3	50,10	
100	Día 1	100,23	0,11
	Día 2	100,10	
	Día 3	100,10	
300	Día 1	300,03	0,03
	Día 2	300,10	
	Día 3	300,10	

Para calcular el error relativo (%E) se empleó la ecuación (2); se observó en la tabla anterior, que a niveles de concentración altos el %E disminuyó en comparación con los demás niveles de concentración más bajos, debido a que a mayor concentración se genera mejor exactitud.

Los porcentajes de error obtenidos en los ensayos son menores al 10% valor aceptado por el IDEAM, por lo que son confiables los resultados obtenidos, se aplicó el test de Cochran y se encontró que $G_{exp} < G_{tablas}$, lo que indica que el factor concentración no influye en la variabilidad de los resultados. Este procedimiento se muestra en el Anexo B (Tabla. 52), el cual muestra que $G_{exp} = 0,7717$ es menor que $G_{tablas} = 0,870$, lo que prueba que el factor de concentración no afecta la variabilidad de los resultados.

Tabla 24. Test de Cochran para exactitud en porcentaje de error

Analito	G_{exp}	G_{tablas}
Dureza cálcica	0,7717	0,870

8.1.2.2.2 Porcentaje de recuperación

Para evaluar la eficiencia del método se determinó en función del porcentaje de recuperación, mediante la adición de analito conocido, estándar de 100 mg/L CaCO₃ a la muestra, para rango medio respectivamente, según el intervalo de trabajo en agua potable, natural y residual.

Tabla 25. Exactitud en porcentaje de recuperación

PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN			
Muestras	Ensayos	%R	%R Prom
Agua potable + Adición	Día 1	97,12	97,11
	Día 2	97,26	
	Día 3	96,95	
Agua natural + Adición	Día 1	99,80	99,86
	Día 2	99,77	
	Día 3	100,00	
Agua residual + Adición	Día 1	99,85	99,39
	Día 2	99,74	
	Día 3	99,83	

Se calculo la concentración de las matrices sin adición mediante la ecuación (2) y para la recuperación la ecuación (4), (ver anexo G.Tabla 53, Tabla 54, Tabla 55). Los resultados de recuperación de analito que se muestran en la tabla 21, en los cuales se observa que los datos se encuentran en el intervalo recomendado por la AOAC que es de 80-110%. demostrando que la exactitud del método es aceptada para el proceso de validación.

8.1.2.3 Precisión

Este parámetro se determinó mediante el cálculo de la repetibilidad y la reproducibilidad entre días, siendo estos son los dos indicadores más comunes para la validación de parámetros analíticos.

8.1.1.3.1 Repetibilidad

Se llevo a cabo mediante la evaluación de muestras en tres niveles de concentraciones conocidas (bajo 50 mg/L, medio 100 mg/L y alto 300 mg/L) de los estándares, por septuplicado de cada nivel de concentración por el mismo analista y el mismo día, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 26. Repetibilidad mediante estándares de 50, 100 y 300 mg/L de CaCO_3 .

Parámetros estadísticos	50 mg/L	100 mg/L	300 mg/L
1	50,20	100,20	300,40
2	50,00	100,00	300,20
3	50,00	99,80	300,20
4	50,20	100,20	300,00
5	50,00	100,00	300,00
6	50,00	100,20	300,00
7	50,20	100,00	300,20

\bar{X}	50,10	100,10	300,10
S	0,11	0,15	0,15
%CV	0,21	0,15	0,05

Se cálculo la repetibilidad en términos de porcentaje de coeficiente de variación (%CV), para los tres niveles de concentración (Para el nivel bajo 50 mg/L CaCO₃ es de 0,21%, para el medio 100 mg/L CaCO₃ es de 0,15%, y para el nivel alto 300 mg/L CaCO₃ es 0,05%) por un analista y en un único día (Anexo G Tabla 56).

Según la tabla 22, se observa que los coeficientes de variación están por debajo de los límites establecidos por la AOAC, para un nivel de concentración próximo a 50 ppm se acepta como coeficiente de variación menor a 5,30%, para uno de 100 ppm acepta como límite el valor 5,30%, y para el estándar alto de 300 ppm se acepta menores a 3,70%, por lo que se encontró que los coeficientes de variación están por debajo de los límites establecidos por la AOAC, lo que demuestra que la distribución de la variabilidad medida es homogénea.

De la tabla 14, Se observa que los coeficientes de variación resultantes están por debajo de los límites establecidos por la AOAC, lo que demuestra que la distribución de la variabilidad medida es homogénea.

Se hizo un test de Cochran para comprobar la homogeneidad de las varianzas, este procedimiento se muestra en el Anexo G (Tabla. 57), el cual muestra que $G_{\text{expr}} = 0,4000$ es menor que $G_{\text{tablas}} = 0,671$, lo que prueba que el factor de concentración no afecta la variabilidad de los resultados.

Tabla 27. Test de Cochram para repetibilidad.

Analito	G_{exp}	G_{tablas}
Dureza cálcica	0,4000	0,671

Se realizó la representación de los residuales versus concentración, para obtener más información que le dé validez a la homocedasticidad de los datos obtenidos (ver siguiente gráfico).

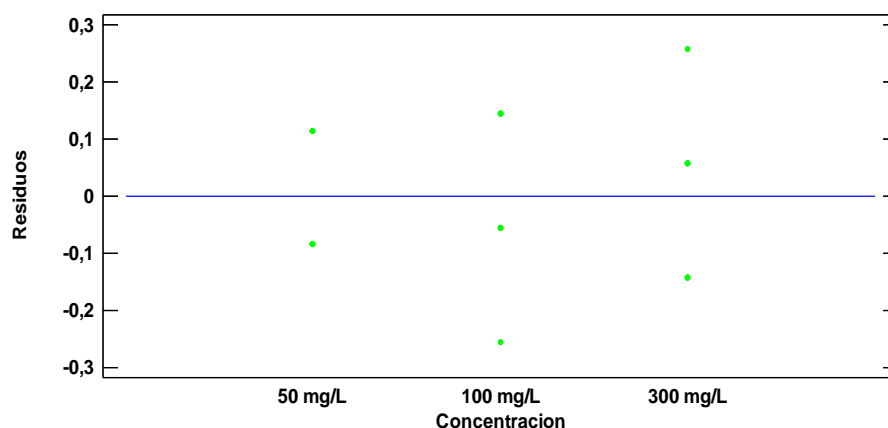


Fig. 3 Gráfico de residuos vs concentración.

Al graficar el valor residual versus la concentración se encontró que no refleja tendencia alguna, y se distribuye aleatoriamente.

Al realizar los cálculos estadísticos y los respectivos test, para la repetibilidad se observó que este parámetro estadístico de precisión cumple con los criterios de aceptación de calidad analítica estipulado para este tipo de análisis, según la AOAC, para estos niveles de concentración 50 mg/L, 100 mg/L y 300 mg/L el valor aceptado de coeficiente de variación es 5,30%, 5,30% y 3,70%, los cuales son superiores a los obtenidos experimentalmente en cada nivel bajo 0,21%, medio 0,15% y alto 0,05% por tanto, se acepta que el método de análisis es preciso, debido a que presenta una dispersión aceptable para el método.

8.1.2.3.2 Reproducibilidad

Para evaluar la reproducibilidad se tomaron los datos de la evaluación de la repetibilidad como analista 1, día 1 y se hicieron análisis a los mismos tres niveles de concentración en diferentes días (ver Anexo G Tabla 58).

8.1.2.3.2.1 Reproducibilidad entre días

Este índice se calcula mediante los ensayos realizados por un mismo analista entre días (ver Anexo G. Tabla 58), como se muestra en la tabla 28.

Tabla 28. Reproducibilidad entre días mediante estándares de 50, 100 y 300 mg/L de CaCO₃

Estándares			50	100	300
	mg/L	Parámetros estadísticos	mg/L	mg/L	mg/L
Analista 1	Dia 1	X	50,09	100,23	300,03
		S	0,11	0,24	0,24
		%CV	0,21	0,24	0,08
Analista 1	Dia 2	X	50,1	100,1	300,1
		S	0,11	0,15	0,15
		%CV	0,21	0,15	0,05
Analista 1	Dia 3	X	50,1	100,1	300,1
		S	0,11	0,15	0,11
		%CV	0,21	0,15	0,04
%CV Entre días			0,20	0,20	0,06

Al determinar la reproducibilidad entre días de los tres niveles de concentración, se denoto que tiene un comportamiento similar a la repetibilidad, su variabilidad

disminuye al aumentar la concentración (Para un nivel bajo 50 mg/L es 0,20%, para un nivel medio 100 mg/L 0,20%, y para un nivel alto 300 mg/L es 0,06%), se puede apreciar que, a niveles más bajos, son más dispersos los resultados.

Para realizar el análisis de la varianza (ANOVA), se examinaron los supuestos de homogeneidad de varianzas aplicando el test de Cochran y para el test de normalidad se aplicó la prueba de Shapiro-Wilks para cada día.

Se hizo un test de Cochran para comprobar la homogeneidad de las varianzas, este procedimiento se muestra en el Anexo G (Tabla 59), el cual muestra que $G_{\text{exp}} = 0,3855$ es menor que $G_{\text{tablas}} = 0,546$, lo que prueba que el factor de concentración no afecta la variabilidad de los resultados.

Tabla 29. Test de Cochran para repetibilidad.

Analito	G_{exp}	G_{tablas}
Dureza cálcica	0,3855	0,546

Para la normalidad se aplicó el test de Shapiro-Wilks en cada concentración de los estándares 50 mg/L, 100mg/L y 300 mg/L.

En el estándar bajo 50 mg/L el test de Shapiro-Wilks el P-valor: 0,000001159 como este valor es menor que 0,05, indican que se rechaza la idea de que lo datos provienen de una distribución normal con al menos una confianza del 95,00% (ver siguiente tabla).

Tabla 30. Pruebas de Normalidad para 50 mg/L

<i>Prueba</i>	<i>Estadístico</i>	<i>Valor-P</i>
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,636005	0,000001159

Para estándar medio 100 mg/L el test de Shapiro-Wilks el P-valor: 0,0182271 como este valor es menor que 0,05, indican que se rechaza la idea de que los datos provienen de una distribución normal con al menos una confianza del 95,00% (ver siguiente tabla).

Tabla 31. Pruebas de Normalidad para 100mg/L

<i>Prueba</i>	<i>Estadístico</i>	<i>Valor-P</i>
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,887866	0,0182271

Por último, estándar alto 300 mg/L el test de Shapiro-Wilks el P-valor: 0,00113373 como este valor es menor que 0,05, indican que se rechaza la idea de que los datos provienen de una distribución normal con al menos una confianza del 95,00% (ver siguiente tabla).

Tabla 32. Pruebas de Normalidad para 300mg/L

<i>Prueba</i>	<i>Estadístico</i>	<i>Valor-P</i>
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,825363	0,00113373

Se realizó la prueba de ANOVA con un nivel de confianza de 99.50%, los resultados del ANOVA se representan en la siguiente tabla.

Tabla 33. Resultados de ANOVA

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	735000,	2	367500,	13947289,33	0,0000
Intra grupos	1,58095	60	0,0263492		
Total (Corr.)	735002,	62			

Debido al resultado obtenido en el ANOVA para Valor P:0,000 es menor que 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las 3 variables con un nivel del 95,00% de confianza.

Al realizar los cálculos estadísticos y los respectivos test, para la reproducibilidad se observó que este parámetro estadístico de precisión cumple con los criterios de aceptación de calidad analítica estipulado para este tipo de análisis, para la AOAC, estos niveles de concentración 50 mg/L, 100 mg/L y 300 mg/L, el valor aceptado de coeficiente de variación es 5,30%, 5,30% y 3,70%, los cuales son superiores a los obtenidos experimentalmente en cada nivel bajo 0,20%, medio 0,20% y alto 0,06% por tanto, se acepta que el método de análisis es reproducible.

8.1.2.4 Incertidumbre

Se determinó la incertidumbre del método volumétrico con el objetivo de establecer las contribuciones de fuente de error en la validación.

Para la determinación de la incertidumbre se utilizó una plantilla realizada en el programa Excel obteniéndose la incertidumbre $\pm 0,10$ para LDM, $\pm 1,01$ mg/L para nivel bajo, $\pm 2,02$ mg/L para nivel medio y $\pm 6,03$ mg/L para nivel alto.

El cálculo de la incertidumbre se tuvo en cuenta las siguientes variables (Ver anexo H):

- Incertidumbre STD CaCO_3 de 1000mg/L
- Incertidumbre preparación titulante EDTA 0,01 N
- Incertidumbre preparación del tampón de pH 12
- Incertidumbre de la bureta
- Incertidumbre de las alícuotas de estándares usados
- Incertidumbre preparación de estándares mg/L, bajo, medio y alto
- Repetibilidad y Reproducibilidad

Tabla 34. incertidumbre combinada total para LDM

ESTÁNDAR DE 5 mg CaCO₃/L		
Fuente	Incertidumbre estándar relativa (IER)	Incertidumbre estándar relativa al cuadrado (IER)²
Incertidumbre pesaje de CaCO ₃	6,49E-05	4,21E-09
Incertidumbre pureza de CaCO ₃	1,15E-06	1,33E-12
Incertidumbre matraz de preparación de estándar	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de EDTA	1,83E-05	3,34E-10
Incertidumbre pureza del EDTA	1,18E-04	1,39E-08
Incertidumbre matraz de preparación del titulante EDTA	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de NaOH	4,26E-06	1,81E-11
Incertidumbre pureza del NaOH	5,83E-05	3,40E-09
Incertidumbre matraz preparación del NaOH	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre de la bureta	8,00E-03	6,40E-05
Incertidumbre alícuota LDM	2,96E-03	8,78E-06
Incertidumbre pipeta usada para preparar LDM	2,66E-02	7,05E-04
Incertidumbre matraz usado para preparar LDM	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre repetibilidad	5,88E-03	3,46E-05
Sumatoria		8,14E-04
Raíz		2,85E-02
Incertidumbre final expandida		0,29
El valor es reportado con un factor de cobertura K=2 como		5 +/- 0,10

Tabla 35. incertidumbre combinada total para estándar bajo

ESTÁNDAR DE 50 mg CaCO₃/L		
Fuente	Incertidumbre estándar relativa (IER)	Incertidumbre estándar relativa al cuadrado (IER)²
Incertidumbre pesaje de CaCO ₃	6,49E-05	4,21E-09
Incertidumbre pureza de CaCO ₃	1,15E-06	1,33E-12
Incertidumbre matraz de preparación de estándar	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de EDTA	1,83E-05	3,34E-10
Incertidumbre pureza del EDTA	1,18E-04	1,39E-08
Incertidumbre matraz de preparación del titulante EDTA	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de NaOH	4,26E-06	1,81E-11
Incertidumbre pureza del NaOH	5,83E-05	3,40E-09
Incertidumbre matraz preparación del NaOH	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre de la bureta	8,00E-03	6,40E-05
Incertidumbre alícuota estándar bajo	6,02E-03	3,63E-05
Incertidumbre pipeta usada para preparar estándar bajo	8,43E-04	7,11E-07
Incertidumbre matraz usado para preparar estándar bajo	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre reproducibilidad entre analistas	1,3E-03	1,89E-06
Incertidumbre repetibilidad	8,07E-04	6,51E-07
Sumatoria		1,05E-04
Raíz		1,03E-02
Incertidumbre final expandida		1,03
El valor es reportado con un factor de cobertura K=2 como		50 +/- 1,01

Tabla 36. incertidumbre combinada total para estándar medio

ESTÁNDAR DE 100 mg CaCO₃/L		
Fuente	Incertidumbre estándar relativa (U_R)	Incertidumbre estándar relativa al cuadrado (U_R)²
Incertidumbre pesaje de CaCO ₃	6,49E-05	4,21E-09
Incertidumbre pureza de CaCO ₃	1,15E-06	1,33E-12
Incertidumbre matraz de preparación de estándar	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de EDTA	1,83E-05	3,34E-10
Incertidumbre pureza del EDTA	1,18E-04	1,39E-08
Incertidumbre matraz de preparación del titulante EDTA	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de NaOH	4,26E-06	1,81E-11
Incertidumbre pureza del NaOH	5,83E-05	3,40E-09
Incertidumbre matraz preparación del NaOH	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre de la bureta	8,00E-03	6,40E-05
Incertidumbre alícuota estándar medio	6,02E-03	3,63E-05
Incertidumbre pipeta usada para preparar estándar medio	7,75E-04	6,00E-07
Incertidumbre matraz usado para preparar estándar medio	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre reproducibilidad entre analistas	1,46E-03	2,12E-06
Incertidumbre repetibilidad	5,71E-04	3,26E-07
Sumatoria		1,05E-04
Raíz		1,02E-02
Incertidumbre final expandida		2,05
El valor es reportado con un factor de cobertura K=2 como		100 +/- 2,02

Tabla 37. incertidumbre combinada total para estándar alto

ESTÁNDAR DE 300 mg CaCO₃/L		
Fuente	Incertidumbre estándar relativa (U_R)	Incertidumbre estándar relativa al cuadrado (U_R)²
Incertidumbre pesaje de CaCO ₃	6,49E-05	4,21E-09
Incertidumbre pureza de CaCO ₃	1,15E-06	1,33E-12
Incertidumbre matraz de preparación de estándar	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de EDTA	1,83E-05	3,34E-10
Incertidumbre pureza del EDTA	1,18E-04	1,39E-08
Incertidumbre matraz de preparación del titulante EDTA	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre pesaje de NaOH	4,26E-06	1,81E-11
Incertidumbre pureza del NaOH	5,83E-05	3,40E-09
Incertidumbre matraz preparación del NaOH	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre de la bureta	8,00E-03	6,40E-05
Incertidumbre alícuota estándar alto	6,02E-03	3,63E-05
Incertidumbre pipeta usada para preparar estándar alto	7,75E-04	6,00E-07
Incertidumbre matraz usado para preparar estándar alto	6,57E-04	4,31E-07
Incertidumbre reproducibilidad entre analistas	1,03E-03	1,07E-06
Incertidumbre repetibilidad	1,90E-04	3,62E-08
Sumatoria		1,04E-04
Raíz		1,02E-02
Incertidumbre final expandida		6,11
El valor es reportado con un factor de cobertura K=2 como		300 +/- 6,03

9. CONCLUSIÓN

La metodología empleada para la determinación de dureza total y dureza cálcica resulto apropiada, dado que se cumplió con el objetivo de validar los métodos para el Laboratorio de la Universidad de Córdoba, se obtuvo un límite de detección del método reportado es 5,03 mg/L para dureza total y 5,30 mg/L para dureza cálcica, siendo las mínimas concentraciones que se pueden detectar en cada método.

La exactitud del método es favorable, debido que el estudio mostro porcentajes de error aceptados por los criterios de la AOAC, puesto que, los resultados arrojados durante la validación de los métodos poseen una proximidad al valor verdadero.

La precisión de los métodos es adecuada, visto que los porcentajes de los coeficientes de variación en la repetibilidad 10% y reproducibilidad son menores a 3,7% y 5,3% criterio establecido por AOAC, por lo que se determina que los métodos desarrollados son precisos.

La incertidumbre de medición de estos métodos, evidenció que los resultados para incertidumbre expandida incluyen los aportes debido a todos los factores, por lo que tienen diferentes valores para cada nivel de concentración observadas en las determinaciones realizados para en cada estándar de CaCO_3 .

Por último, se confirmó por los análisis y evidencias objetivas de que se cumple con los requisitos particulares de los métodos validados para el uso específico propuesto por la norma internacional NTC: ISO/IEC 17025: 2017.

10. RECOMENDACIONES

Para una satisfactoria determinación de Dureza Total y Dureza Cálctica, en agua potable, natural y residual, se deben tener en cuenta las siguientes recomendaciones.

- Realizar un lavado de material a utilizar, teniendo en cuenta el protocolo de lavado de materiales que reposa en el laboratorio de aguas de la Universidad de Córdoba.
- Filtrar la muestra previamente antes del análisis, si esta presenta demasiada turbiedad.
- Dejar a temperar la muestra si posee una baja temperatura al momento de realizar el análisis.

11. BIBLIOGRAFÍA

- ✓ APHA. (2011). Standard Method for Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, p. 3–5.
- ✓ Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria (AEFI). (2001). Validación de métodos analíticos (p. 315).
- ✓ Carmona Castillo, K. J. (2018). Determinación de plomo y dureza cálcica en agua de consumo humano de Caja de Agua–San Juan de Lurigancho.
- ✓ Carolina Pérez, M., Jhonny Moncada, M., & Agudelo, G. (2013). Comunidades organizadas y el servicio público de agua potable en Colombia : una defensa de la tercera opción económica desde la teoría de recursos de uso común. (37), 125–159.
- ✓ Díaz Arróniz, S. (2018). Sistema automático para determinación de la dureza del agua en descalcificadores domésticos.
- ✓ Douglas A. Skoog, D. M. West, F. J. H. (2005). Fundamentos de Química Analítica (p. 1172).
- ✓ Franco, V. A. (2018). Agua, ciudad y derecho. Alegatos, 23(72), 229-246
- ✓ Gómez-Duarte, O. G. (2018). Contaminación del agua en países de bajos y medianos recursos, un problema de salud pública. Revista de la Facultad de Medicina, 66(1), 7-8.
- ✓ Gómez, Giraldo. (1999). Validación de métodos analíticos de laboratorio (p. 8). p. 8. Manizales: Universidad Nacional de Colombia.
- ✓ González, S. R. S. (2018). La elección del método de análisis: importancia e impacto (p. 51). p. 51. Sevilla.

- ✓ Guía Eurachem. (2016). La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos.
- ✓ Galeano B, Hernández N, Estrada P. (2018). Validación de la metodología analítica para la determinación de DQO en agua natural y residual por métodos colorimétrico y titulométrico.(P.18-29).SENA.
- ✓ Harmonised Tripartite Guideline(ICH). (1996). International conference on harmonisation of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, p. 13.
- ✓ Instituto Nacional de Salud. (2017). Validación o verificación de métodos cuantitativos para análisis Químico. (p.36).
- ✓ Instituto de Hidrología, M. y E. A. (2007). Dureza total en agua con EDTA por volumetría. 1–12.
- ✓ Instituto Ecuatoriano Normalización. (2013). Norma técnica ecuatoriana NTE INEN 1107 : 2013 Primera revisión. 7.
- ✓ Instituto Nacional de Salud. (2018). Validación métodos analíticos fisicoquímicos, biológicos y microiológicos (p. 20). p. 20.
- ✓ Inestroza. Cristian. (2017). Consecuencias económicas por uso de aguas duras en el gran Santiago.(p.108). Universidad Técnica Federico Santa María.
- ✓ López. Oscar. (2017). Propuesta de validación del método de cromatografía líquida de alta eficiencia para la cuantificación de cloranfenicol colirio.(p.155). Universidad de el Salvador Facultad de Química Y Farmacia.
- ✓ Ministerio de Economía, Fomento y Turismo. (2018). Manual de Inocuidad y Certificación (P.73).
- ✓ Ministerio de Salud y Protección Social. (2014). Informe nacional de la calidad del agua para consumo humano año 2012 con base en el IRCA.

- ✓ Ministerio de Salud Y Protección Social. (2018). Informe nacional de calidad del agua para consumo humano IRCA 2016. Calidad Del Agua Para El Consumo Humano., 536.
- ✓ Ministerio de Vivienda, O. T. y M. A. (1996). Manual de procedimientos analíticos para aguas y efluentes (p. 174). p. 174.
- ✓ National Accreditation Board. (2012). Guide to Method Validation for Quantitative Analysis in Chemical Testing Laboratories.
- ✓ Navarro, C. (2004). Representación social del agua y de sus usos Psicología desde el Caribe. In Psicología desde el Caribe. Barranquilla.
- ✓ Oriona Arteaga, L. (2018). Diseño para una planta piloto para el análisis, tratamiento y producción de agua en la carrera de ingeniería industrial de la escuela militar de ingeniería unidad académica de Cochaana. Escuela militar de ingeniería.
- ✓ Otero, E. M. P. (2015). Evaluación de Laboratorios de Ensayo, Ensayos de Aptitud y Materiales de Referencia para el Sector Cosméticos.
- ✓ Pérez-López, E. (2016). Control de calidad en aguas para consumo humano en la región occidental de Costa Rica. Revista Tecnología en marcha, 29(3), 3-14.
- ✓ Rodríguez S. (2016). La dureza del agua. FACSA Ciclo Integral Del Agua, Vol. 1, p. 32.
- ✓ Páez. M, Betancur M, Muños N, Martínez B. (2017) Conceptos básicos para validación de metodologías analíticas.(P.28). SENA.
- ✓ Torralvo José. (2017). Validación de un método químico analítico de HPLC en R. (p.72). Fundación Universitaria los Libertadores.
- ✓ Vega, C. (2014). validación de un método analítico para la determinación

volumétrica de dureza total y dureza cálcica aplicado al análisis de agua potable, natural y residual en el laboratorio de AMBIELAD LTDA. Universidad de Córdoba.

- ✓ Yerovi, G. C. A. (2018). Determinación y disminución de dureza total en el agua potable de la ciudad de Machala mediante ósmosis inversa. Universidad Técnica de Machala.

ANEXO A

Tabla 1. Resultados obtenidos para evaluar el límite de detección.

LÍMITE DE DETECCIÓN	
Volumen de EDTA	mg/L CaCO₃ calculado
0,50	5,00
0,49	4,90
0,52	5,20
0,50	5,00
0,50	5,00
0,51	5,10
0,50	5,00

Tabla 2. Rechazo de datos para el límite de detección 5 mg/L CaCO₃.

TEST DE RECHAZO DE DATOS LDM*	
	Estándar de 5 (mg/L CaCO₃)
Ensayos	mg/L CaCO₃
1	5,00
2	4,90
3	5,20
4	5,00
5	5,00
6	5,10
7	5,00
T para rechazo	1,94
T para LC	2,45
T para LDM	3,14
Valor mínimo	4,90
Valor máximo	5,20
T bajo	1,35
T alto	1,80
N° total datos	7,00
N° datos OK	7,00
Promedio	5,03

ANEXO B

Tabla 3. Exactitud en %E para el estándar de 50 mg/L de CaCO₃ y volúmenes adicionados de EDTA.

EXACTITUD (%E)					
Estándar mg/L CaCO ₃ teórico	Ensayo	Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃ teórico	%E	%E pro
50	Día 1	2,50	50,00	0,00	0,15
		2,51	50,20	0,40	
		2,51	50,20	0,40	
		2,50	50,00	0,00	
		2,50	50,00	0,00	
		2,51	50,20	0,40	
		2,50	50,00	0,00	
	Día 2	2,51	50,20	0,40	
		2,50	50,00	0,00	
		2,50	50,00	0,00	
		2,51	50,20	0,40	
		2,51	50,20	0,40	
		2,50	50,00	0,00	
		2,50	50,00	0,00	
	Día 3	2,50	50,00	0,00	
		2,51	50,20	0,40	
		2,50	50,00	0,00	
		2,50	50,00	0,00	
		2,50	50,00	0,00	
		2,50	50,00	0,00	
		2,51	50,20	0,40	

Tabla 4. Exactitud en %E para el estándar de 100 mg/L de CaCO₃ y volúmenes adicionados de EDTA.

EXACTITUD (%E)					
Estándar mg/L CaCO₃ teórico	Ensayo	Volumen de EDTA	mg/L CaCO₃ teórico	%E	%E pro
100	Día 1	5,02	100,40	0,40	0,22
		5,03	100,60	0,60	
		5,02	100,40	0,40	
		5,00	100,00	0,00	
		5,02	100,40	0,40	
		5,01	100,20	0,20	
		5,00	100,00	0,00	
	Día 2	5,00	100,00	0,00	
		5,01	100,20	0,20	
		5,00	100,00	0,00	
		5,01	100,20	0,20	
		5,01	100,20	0,20	
		5,00	100,00	0,00	
		5,01	100,20	0,20	
	Día 3	5,03	100,60	0,60	
		5,02	100,40	0,40	
		5,01	100,20	0,20	
		5,02	100,40	0,40	
		5,01	100,20	0,20	
		5,00	100,00	0,00	
		5,00	100,00	0,00	

Tabla 5. Exactitud en %E para el estándar de 300 mg/L de CaCO₃ y volúmenes adicionados de EDTA.

EXACTITUD (%E)					
Estándar mg/L CaCO ₃ teórico	Ensayo	Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃ teórico	%E	%E pro
300	Día 1	15,00	300,00	0,00	0,07
		14,98	299,60	0,13	
		15,03	300,60	0,20	
		15,01	300,20	0,07	
		15,01	300,20	0,07	
		15,03	300,60	0,20	
		15,00	300,00	0,00	
	Día 2	15,00	300,00	0,00	
		15,00	300,00	0,00	
		14,99	299,80	0,07	
		15,00	300,00	0,00	
		15,01	300,20	0,07	
		15,01	300,20	0,07	
		15,03	300,60	0,20	
	Día 3	15,01	300,20	0,07	
		15,01	300,20	0,07	
		15,00	300,00	0,00	
		15,02	300,40	0,13	
		15,01	300,20	0,07	
		15,00	300,00	0,00	
		15,01	300,20	0,07	

Tabla 6. Test de Cochran para exactitud en porcentaje de %E

Concentración mg/L	Factor repuesto	promedio	Desviación estándar	Varianza
STD-50	50,09	50,08	0,017	0,00030
	50,09			
	50,06			
STD-100	100,10	100,11	0,006	0,00003
	100,11			
	100,11			
STD-300	300,10	300,13	0,038	0,00143
	300,11			
	300,17			

Tabla 7. Exactitud en %R para el matriz potable con adición de estándar medio 100 mg/L CaCO₃.

Ensayo	MP Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃	MP+AD Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃	%R	%R pro
Día 1	2,27	45,60	7,09	141,80	96,23	96,24
	2,27	45,60	7,08	141,60	96,03	
	2,28	45,40	7,08	141,60	96,03	
	2,27	45,60	7,08	141,60	96,03	
	2,28	45,60	7,09	141,80	96,23	
	2,28	45,60	7,08	141,60	96,03	
	2,27	45,60	7,10	142,00	96,43	
Día 2	2,27	45,40	7,09	141,80	96,31	
	2,27	45,40	7,10	142,00	96,51	
	2,28	45,60	7,09	141,80	96,31	
	2,27	45,40	7,09	141,80	96,31	
	2,28	45,60	7,08	141,60	96,11	
	2,28	45,60	7,09	141,80	96,31	
	2,27	45,40	7,08	141,60	96,11	
Día 3	2,27	45,40	7,08	141,60	96,11	
	2,27	45,40	7,10	142,00	96,51	
	2,28	45,60	7,08	141,60	96,11	
	2,27	45,40	7,09	141,80	96,31	
	2,28	45,60	7,09	141,80	96,31	
	2,27	45,40	7,09	141,80	96,31	
	2,28	45,60	7,09	141,80	96,31	

Tabla 8. Exactitud en %R para el matriz natural con adición de estándar medio
100mg/L CaCO₃

Ensayo	MP Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃	MP+AD Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃	%R	%R pro
Día 1	2,26	45,20	7,29	145,80	96,43	99,88
	2,26	45,20	7,28	145,60	100,43	
	2,27	45,40	7,28	145,60	100,23	
	2,28	45,60	7,29	145,80	100,23	
	2,27	45,40	7,27	145,40	100,43	
	2,27	45,40	7,28	145,60	100,03	
	2,27	45,40	7,27	145,40	100,03	
Día 2	2,28	45,60	7,28	145,60	100,06	
	2,27	45,40	7,29	145,80	100,26	
	2,27	45,40	7,27	145,40	99,86	
	2,28	45,60	7,26	145,20	99,66	
	2,27	45,40	7,28	145,60	100,06	
	2,28	45,60	7,27	145,40	99,86	
	2,29	45,80	7,27	145,40	99,86	
Día 3	2,27	45,40	7,28	145,60	100,09	
	2,29	45,80	7,28	145,60	100,09	
	2,28	45,60	7,27	145,40	99,89	
	2,27	45,40	7,27	145,40	99,89	
	2,28	45,60	7,29	145,80	100,29	
	2,27	45,40	7,27	145,40	99,89	
	2,27	45,40	7,27	145,40	99,89	

Tabla 9. Exactitud en %R para el matriz residual con adición de estándar medio 100mg/L CaCO₃.

Ensayo	MP Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃	MP+AD Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃	%R	%R pro
Día 1	13,48	269,60	18,45	369,0	99,23	99,39
	13,48	269,60	18,45	369,0	99,23	
	13,49	269,80	18,44	368,8	99,03	
	13,49	269,80	18,46	369,2	99,43	
	13,49	269,80	18,45	369,0	99,23	
	13,5	270,00	18,46	369,2	99,43	
	13,49	269,80	18,46	369,2	99,43	
Día 2	13,50	270,00	18,47	369,4	99,54	
	13,49	269,80	18,46	369,2	99,34	
	13,48	269,60	18,47	369,4	99,54	
	13,49	269,80	18,46	369,2	99,34	
	13,50	270,00	18,46	369,2	99,34	
	13,50	270,00	18,47	369,4	99,54	
	13,49	269,80	18,46	369,2	99,34	
Día 3	13,50	270,00	18,47	369,40	99,54	
	13,49	269,80	18,46	369,20	99,34	
	13,50	270,00	18,47	369,40	99,54	
	13,48	269,60	18,46	369,20	99,34	
	13,50	270,00	18,47	369,40	99,54	
	13,50	270,00	18,46	369,20	99,34	
	13,49	269,80	18,47	369,40	99,54	

ANEXO C

Tabla 10. Repetibilidad mediante estándares de 50, 100 y 300 mg/L de CaCO₃.

Replicas	Volumen	STD-50	Volumen	SDT-100	Volumen	SDT-300
	mL	mg/L	mL	mg/L	mL	mg/L
1	2,51	50,20	5,01	100,00	15,00	300,00
2	2,50	50,00	5,01	100,20	14,94	300,00
3	2,50	50,00	5,01	100,00	15,03	300,00
4	2,51	50,20	5,00	100,20	15,01	299,80
5	2,51	50,20	5,03	100,20	15,01	300,00
6	2,50	50,00	5,01	100,00	15,03	300,20
7	2,50	50,00	5,00	100,20	15,00	300,20
X		50,10		100,10		300,0
S		0,11		0,11		0,14
%CV		0,21		0,11		0,05

Tabla 11. Test de Cochran

Concentración mg/L	Factor reposito	promedio	Desviación estándar	Varianza
STD-50	50,20	50,09	0,11	0,01142857
	50,00			
	50,00			
	50,20			
	50,20			
	50,00			
	50,00			
STD-100	100,00	100,11	0,11	0,01142857
	100,20			
	100,00			
	100,20			
	100,20			
	100,00			
	100,20			
STD-300	300,00	300,03	0,14	0,01904762
	300,00			
	300,00			
	299,80			
	300,00			
	300,20			
	300,20			

Tabla 12. Reproducibilidad del sistema mediante estándares de 50, 100 y 300 mg/L de CaCO₃.

	Ensayos	Replicas	50mg/L	100mg/L	300mg/L
Analista 1	Día 1	1	50,00	100,40	300,00
		2	50,20	100,60	299,60
		3	50,20	100,40	300,60
		4	50,00	100,00	300,20
		5	50,00	100,40	300,20
		6	50,20	100,20	300,60
		7	50,00	100,00	300,00
		X	50,09	100,20	300,1
		S	0,107	0,2000	0,608
		%CV	0,213	0,1996	0,203
Analista 1	Día 2	1	50,20	100,00	300,00
		2	50,00	100,20	300,00
		3	50,00	100,00	299,80
		4	50,20	100,20	300,00
		5	50,20	100,20	300,20
		6	50,00	100,00	300,20
		7	50,00	100,20	300,60
		X	50,09	100,11	300,11
		S	0,107	0,1069	0,254
		%CV	0,213	0,1068	0,085
Analista 1	Día 3	1	50,00	100,60	300,20
		2	50,20	100,40	300,20
		3	50,00	100,20	300,00
		4	50,00	100,40	300,40
		5	50,00	100,20	300,20
		6	50,00	100,00	300,00
		7	50,20	100,00	300,20
		X	50,06	100,11	300,17
		S	0,098	0,1574	0,138
		%CV	0,195	0,1572	0,046

Tabla 14. Test de Cochran

Concentración mg/L	promedio	Desviación estándar	Varianza
PSTD-50	50,08	0,10	0,00990
STD-100	100,22	0,20	0,03962
STD-300	300,12	0,23	0,05390

ANEXO D

- Incertidumbre estándar CaCO_3 de 1000mg/l.

Tabla 17. Incertidumbre pesaje de CaCO_3

	μ_1	Desviación estándar de la balanza (s)	μ_2	U_c	Peso de CaCO_3 para preparación del estándar (g)	IER1
9,56,E-05	4,78,E-05	0,0001	4,47E-05	6,55,E-05	1,0080	6,49,E-05

Tabla 18. Incertidumbre pureza de CaCO_3

% de pureza del CaCO_3	(% pureza/100)	u_3 (reportado pureza etiqueta)	$u_3/100$	μ_4	IER2
99,98	0,9998	2,00,E-04	2E-06	1,15,E-06	1,15,E-06

Tabla19. Incertidumbre matraz preparación de estándar

Tolerancia del matraz	μ_5	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatur a	μ_6	Desviación estandar del matraz	μ_7	U_c	IER3
0,4	2,31,E-01	1000	5	6,06,E-01	0,2686	1,02E-01	6,57,E-01	6,57,E-04

- Incertidumbre preparación titulante EDTA 0,01 m

Tabla 20. Incertidumbre pesaje del EDTA

Incertidumbre calibración de la balanza	μ_8	Desviación estándar de la balanza (s)	μ_9	Uc	Peso de EDTA para preparación del Titulante (g)	IER4
1,03,E-04	5,13E-05	0,0001	4,47E-05	6,81,E-05	3,7243	1,83,E-05

Tabla 21. Incertidumbre pureza del EDTA

% de pureza del EDTA	(% pureza/100)	μ_{10} (reportado pureza etiqueta)	$\mu_{10}/100$	μ_{11}	IER5
98	0,98	0,02	2,00,E-04	1,15,E-04	1,18E-04

Tabla 22. Incertidumbre matraz preparación del EDTA

Tolerancia del matraz	μ_{12}	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{13}	Desviación estándar del matraz	μ_{14}	Uc	IER6
0,4	2,31,E-01	1000	5	6,06,E-01	0,2686	1,02E-01	6,57,E-01	6,57,E-04

- Incertidumbre preparación del tampón de pH 10

Tabla 23. Incertidumbre pesaje del NH₄Cl

Incertidumbre calibración de la balanza	μ_{11}	Desviación estándar de la balanza	μ_{12}	Uc	Peso de NH ₄ Cl para preparación del Tampón (g)	IER7
1,36,E-04	6,8,E-05	0,0001	4,47E-05	8,12,E-05	16,4060	4,95,E-06

Tabla 24. Incertidumbre pureza del NH₄Cl

% de pureza del NH ₄ Cl	(% pureza/100)	μ_{13} (reportado pureza etiqueta)	$\mu_{13}/100$	μ_{14}	IER8
99,5	0,995	0,005	0,00005	2,89,E-05	2,90E-05

Tabla 25. Incertidumbre pesaje del EDTA

Incertidumbre calibración de la balanza	μ_{15}	Desviación estándar de la balanza	μ_{16}	Uc	Peso de EDTA para preparación del Tampón (g)	IER9
9,61,E-05	4,80E-05	0,0001	4,47,E-05	6,56,E-05	1,1795	5,56,E-05

Tabla 26. Incertidumbre pureza del EDTA

% de pureza del EDTA	(% pureza/100)	μ_{17} (reportado pureza etiqueta)	$\mu_{17}/100$	μ_{18}	IER10
98	0,98	0,02	2,00E-04	1,15,E-04	1,18E-04

Tabla 27. Incertidumbre pesaje del MgSO₄*7H₂O

Incertidumbre calibración de la balanza	μ_{19}	Desviación estándar de la balanza	μ_{20}	Uc	Peso de MgSO ₄ *7H ₂ O para preparación del Tampón (g)	IER11
9,50,E-05	4,75,E-05	1,00E-04	1,00,E-04	1,11,E-04	0,7830	1,41,E-04

Tabla 28. Incertidumbre pureza del MgSO₄*7H₂O

% de pureza del MgSO ₄ *7H ₂ O	(% pureza/100)	μ_{21} (reportado pureza etiqueta)	$\mu_{21}/100$	μ_{22}	IER12
98	0,980	0,020	2,00,E-04	1,15,E-04	1,18,E-04

Tabla 29. Incertidumbre alícuota NH_4OH

Tolerancia de probeta	μ_{23}	Volumen de probeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{24}	Uc	IER13
0,5	2,89,E-01	100	5	6,06,E-02	2,95,E-01	6,06,E-04

Tabla 30. Incertidumbre pureza del NH_4OH

% de pureza del NH_4OH	(% pureza/100)	μ_{25} (reportado pureza etiqueta)	$\mu_{25}/100$	μ_{26}	IER14
29,3	0,293	0,707	0,007	4,08,E-03	1,39,E-02

Tabla 31. Incertidumbre matraz de preparación del tampón

Tolerancia del matraz		μ_{27}	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{28}	Uc	IER15
0,15		8,66,E-02	250	5	1,52,E-01	1,75,E-01	0,001

- Incertidumbre de la bureta

Tabla 32. Incertidumbre de la bureta

Tolerancia de la Bureta	μ_{22}	Volumen de la Bureta (mL)	Reporte calibración bureta	IER10
0,01	5,77,E-03	50	1,6,E-02	8,00,E-03

- Incertidumbre de las alícuotas de estándares usado

Tabla 33. Incertidumbre alícuota LDM

Tolerancia de la probeta para alícuota LDM	μ_{29}	Volumen de la probeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{30}	Desviación estándar de la probeta	μ_{31}	Uc	IER17
0,5	2,89,E-01	100	5	6,06,E-02	0,0747	2,82E-02	2,96,E-01	2,96,E-03

Tabla 34. Incertidumbre alícuota estándar bajo

Tolerancia de la probeta para alícuota estándar bajo	μ_{32}	Volumen de la probeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{33}	Desviación estándar de la probeta	μ_{34}	Uc	IER18
0,5	2,89,E-01	50	5	3,03,E-02	0,2115	7,99E-02	2,90,E-01	5,81,E-03

Tabla.35 Incertidumbre alícuota estándar medio

Tolerancia de la probeta para alícuota estándar Medio	μ_{35}	Volumen de la probeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{36}	Desviación estándar de la probeta	μ_{37}	Uc	IER19
0,5	2,89,E-01	50	5	3,03,E-02	0,2115	7,99E-02	2,90,E-01	5,81,E-03

Tabla 36. Incertidumbre alícuota estándar alto

Tolerancia de la probeta para alícuota estándar Alto	μ_{38}	Volumen de la probeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{39}	Desviación estándar de la probeta	μ_{40}	Uc	IER20
0,5	2,89,E-01	50	5	3,03,E-02	0,2115	7,99E-02	2,90,E-01	5,81,E-03

- incertidumbre preparación de estándares LDM, bajo, medio y alto

Tabla 37. Incertidumbre pipeta usada para preparar LDM

Tolerancia de Pipeta	μ_{41}	Volumen de pipeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{42}	Desviación estándar de la pipeta	μ_{43}	Uc	IER21
0,015	8,66,E-03	5	5	3,03, E-03	0.3292	0,124425905	1,25,E-01	6,06,E-04

Tabla 38. Incertidumbre matraz usado para preparar LDM

Tolerancia del matraz	μ_{44}	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{45}	Desviación estándar del matraz	μ_{46}	Uc	IER22
0,4	2,31,E-01	1000	5	6,06,E-01	0,2686	1,02E-01	6,57,E-01	6,57,E-04

Tabla 39. Incertidumbre pipeta usada para preparar estándar bajo

Tolerancia de Pipeta	μ_{47}	Volumen de pipeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{48}	Desviación estándar de la pipeta	μ_{49}	Uc	IER23
0,05	2,89,E-02	50	5	3,03,E-02	0,0132	4,99E-03	4,22,E-02	6,06,E-04

Tabla 40. Incertidumbre matraz usado para preparar estándar bajo

Tolerancia del matraz	μ_{50}	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{51}	Desviación estándar del matraz	μ_{52}	Uc	IER24
0,4	2,31,E-01	1000	5	6,06,E-01	0,2686	1,02E-01	6,57,E-01	6,57,E-04

Tabla 41. Incertidumbre pipeta usada para preparar estándar medio

Tolerancia de pipeta	μ_{53}	Volumen de pipeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{54}	Desviación estándar de la pipeta	μ_{55}	Uc	IER25
0,08	4,62,E-02	100	5	6,06,E-02	0,0365	1,38E-02	7,75,E-02	6,06,E-04

Tabla 42. Incertidumbre matraz usado para preparar estándar medio

Tolerancia del matraz	μ_{56}	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{57}	Desviación estándar del matraz	μ_{58}	Uc	IER26
0,4	2,31,E-01	1000	5	6,06,E-01	0,2686	1,02E-01	6,57,E-01	6,57,E-04

T

Tabla 43. Incertidumbre pipeta usada para preparar estándar alto

Tolerancia de pipeta	μ_{59}	Volumen de pipeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{60}	Desviación estándar de la pipeta	μ_{61}	Uc	IER27
0,08	4,62,E-02	100	5	6,06,E-02	0,0365	1,38E-02	7,75,E-02	6,06,E-04

Tabla 44. Incertidumbre matraz usado para preparar estándar alto

Tolerancia del matraz	μ_{62}	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{63}	Desviación estándar del matraz	μ_{64}	Uc	IER28
0,4	2,31,E-01	1000	5	6,06,E-01	0,2686	1,02E-01	6,57,E-01	6,57,E-04

- Repetibilidad y reproducibilidad

Tabla 45. Incertidumbre generada por la repetibilidad

	STD-5	STD-50	STD-100	STD-300	AGUA POTABLE	AGUA NATURAL	AGUA RESIDUAL
Promedio	5,03	50,09	100,11	300,03	45,49	45,54	269,86
s	0,10	0,11	0,11	0,14	0,11	0,15	0,15
%CV	1,89	0,21	0,11	0,05	0,24	0,33	0,06
Ucomb	3,60E-02	4,04E-02	4,04E-02	5,22E-02	4,04E-02	5,71E-02	5,71E-02
IER	7,15E-03	8,07E-04	4,04E-04	1,74E-04	8,88E-04	1,25E-03	2,12E-04

Tabla 46. Incertidumbre generada por la repetibilidad

	STD-50	STD-100	STD-300
PROM	50,2	100,5	300,0
s	0,37	0,74	1,65
%CV	0,73	0,73	0,55
Ucomb	6,94E-02	1,39E-01	3,12E-01
IER	1,38E-03	1,39E-03	1,04E-03

ANEXO E

Tabla 47. Resultados obtenidos para evaluar el límite de detección.

LÍMITE DE DETECCIÓN	
Volumen de EDTA	mg/L CaCO₃ calculado
0,51	5,10
0,50	5,00
0,50	5,00
0,52	5,20
0,50	5,00
0,50	5,00
0,51	5,10

Tabla 48. Rechazo de datos para el límite de detección 5 mg/L CaCO₃.

TEST DE RECHAZO DE DATOS LDM*	
	Estándar de 5 (mg/L CaCO₃)
Ensayos	mg/L CaCO₃
1	5,10
2	5,00
3	5,00
4	5,20
5	5,00
6	5,00
7	5,10
T para rechazo	1,94
T para LC	2,45
T para LDM	3,14
Valor mínimo	5,00
Valor máximo	5,20
T bajo	0,73
T alto	1,82
N° total datos	7,00
N° datos OK	7,00
Promedio	5,06

ANEXO F

Tabla 49. Exactitud en %E para el estándar de 50 mg/L de CaCO₃ y volúmenes adicionados de EDTA.

EXACTITUD (%E)					
Estándar mg/L CaCO ₃ teórico	Ensayo	Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃ teórico	%E	%E pro
50	Día 1	2,50	50,00	0,00	0,17
		2,50	50,00	0,00	
		2,50	50,00	0,00	
		2,51	50,20	0,40	
		2,51	50,20	0,40	
		2,50	50,00	0,00	
		2,51	50,20	0,40	
	Día 2	2,51	50,20	0,40	
		2,50	50,00	0,00	
		2,50	50,00	0,00	
		2,51	50,20	0,40	
		2,50	50,00	0,00	
		2,50	50,00	0,00	
		2,51	50,20	0,40	
	Día 3	2,51	50,20	0,40	
		2,50	50,00	0,00	
		2,50	50,00	0,00	
		2,51	50,20	0,40	
		2,50	50,00	0,00	
		2,51	50,20	0,40	
		2,50	50,00	0,00	

Tabla 50.. Exactitud en %E para el estándar de 100 mg/L de CaCO₃ y volúmenes adicionados de EDTA.

EXACTITUD (%E)					
Estándar mg/L CaCO₃ teórico	Ensayo	Volumen de EDTA	mg/L CaCO₃ teórico	%E	%E pro
100	Día 1	5,02	100,40	0,40	0,11
		5,00	100,00	0,00	
		5,00	100,00	0,00	
		5,01	100,20	0,20	
		5,03	100,60	0,60	
		5,00	100,00	0,00	
		5,02	100,40	0,40	
	Día 2	5,01	100,20	0,20	
		5,00	100,00	0,00	
		4,99	99,80	0,20	
		5,01	100,20	0,20	
		5,00	100,00	0,00	
		5,01	100,20	0,20	
		5,00	100,00	0,00	
	Día 3	5,01	100,20	0,20	
		5,01	100,20	0,20	
		5,00	100,00	0,00	
		4,99	99,80	0,20	
		5,00	100,00	0,00	
		5,01	100,20	0,20	
		5,00	100,00	0,00	

Tabla 51. Exactitud en %E para el estándar de 300 mg/L de CaCO₃ y volúmenes adicionados de EDTA.

EXACTITUD (%E)					
Estándar mg/L CaCO ₃ teórico	Ensayo	Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃ teórico	%E	%E pro
300	Día 1	15,00	300,00	0,00	0,03
		15,01	300,20	0,07	
		15,02	300,40	0,13	
		15,00	300,00	0,00	
		15,00	300,00	0,00	
		14,98	299,60	0,13	
		15,00	300,00	0,00	
	Día 2	15,02	300,40	0,13	
		15,01	300,20	0,07	
		15,01	300,20	0,07	
		15,00	300,00	0,00	
		15,00	300,00	0,00	
		15,00	300,00	0,00	
		15,01	300,20	0,07	
	Día 3	15,01	300,20	0,07	
		15,01	300,20	0,07	
		15,00	300,00	0,00	
		15,01	300,20	0,07	
		15,00	300,00	0,00	
		15,01	300,20	0,07	
		15,00	300,00	0,00	

Tabla 52. Test de Cochran para exactitud en porcentaje de %E,

Concentración mg/L	Factor repuesto	promedio	Desviación estándar	Varianza
STD-50	50,09	50,08	0,017	0,000033
	50,10			
	50,10			
STD-100	100,23	100,11	0,006	0,005633
	100,10			
	100,10			
STD-300	300,03	300,13	0,038	0,001633
	300,10			
	300,10			

Tabla 53. Exactitud en %R para el matriz potable con adición de estándar medio 100 mg/L CaCO₃.

Ensayo	MP Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃	MP+AD Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃	%R	%R pro
Día 1	1,52	30,40	6,38	127,60	97,09	97,11
	1,52	30,40	6,36	127,20	96,69	
	1,53	30,60	6,38	127,60	97,09	
	1,52	30,40	6,38	127,60	97,09	
	1,53	30,60	6,39	127,80	97,29	
	1,53	30,60	6,39	127,80	97,29	
	1,53	30,60	6,39	127,80	97,29	
Día 2	1,53	30,6	6,38	127,60	97,09	
	1,53	30,6	6,39	127,80	97,29	
	1,52	30,4	6,39	127,80	97,29	
	1,53	30,6	6,40	128,00	97,49	
	1,52	30,4	6,38	127,60	97,09	
	1,52	30,4	6,39	127,80	97,29	
	1,53	30,6	6,39	127,80	97,29	
Día 3	1,52	30,4	6,38	127,6	97,09	
	1,53	30,6	6,38	127,6	97,09	
	1,53	30,6	6,37	127,4	96,89	
	1,52	30,4	6,36	127,2	96,69	
	1,53	30,6	6,37	127,4	96,89	
	1,52	30,4	6,38	127,6	97,09	
	1,53	30,6	6,37	127,4	96,89	

Tabla 54. Exactitud en %R para el matriz natural con adición de estándar medio
100 mg/L CaCO₃.

Ensayo	MP Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃	MP+AD Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃	%R	%R pro
Día 1	1,41	28,20	6,40	128,00	99,91	99.86
	1,41	28,20	6,39	127,80	99,71	
	1,40	28,00	6,40	128,00	99,91	
	1,41	28,20	6,39	127,80	99,71	
	1,40	28,00	6,39	127,80	99,71	
	1,40	28,00	6,40	128,00	99,71	
	1,40	28,00	6,40	128,00	99,91	
Día 2	1,41	28,2	6,38	127,60	99,51	
	1,41	28,2	6,39	127,80	99,71	
	1,40	28,0	6,4	128,00	99,91	
	1,40	28,0	6,39	127,80	99,71	
	1,40	28,0	6,4	128,00	99,91	
	1,41	28,2	6,41	128,2	100,11	
	1,4	28,0	6,38	127,6	99,51	
Día 3	1,41	28,20	6,41	128,2	100,06	
	1,41	28,20	6,40	128,0	99,86	
	1,4	28,00	6,40	128,0	99,86	
	1,41	28,20	6,40	128,0	99,86	
	1,4	28,00	6,41	128,2	100,06	
	1,41	28,20	6,42	128,4	100,26	
	1,41	28,20	6,41	128,2	100,06	

Tabla 55. Exactitud en %R para el matriz residual con adición de estándar medio 100 mg/L CaCO₃.

Ensayo	MP Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃	MP+AD Volumen de EDTA	mg/L CaCO ₃	%R	%R pro
Día 1	12,23	244,60	17,23	344,6	99,91	99,81
	12,24	244,80	17,24	344,8	100,11	
	12,23	244,60	17,21	344,2	99,51	
	12,24	244,80	17,22	344,4	99,71	
	12,23	244,60	17,23	344,6	99,91	
	12,24	244,80	17,22	344,4	99,71	
	12,23	244,60	17,24	344,8	100,11	
Día 2	12,23	244,6	17,21	344,2	99,60	
	12,23	244,6	17,22	344,4	99,80	
	12,23	244,6	17,21	344,2	99,60	
	12,24	244,8	17,22	344,4	99,80	
	12,23	244,6	17,22	344,4	99,80	
	12,22	244,4	17,22	344,4	99,80	
	12,23	244,6	17,22	344,4	99,80	
Día 3	12,23	244,6	17,22	344,4	99,80	
	12,24	244,8	17,23	344,6	100,00	
	12,23	244,6	17,22	344,4	99,80	
	12,22	244,4	17,21	344,2	99,60	
	12,23	244,6	17,22	344,4	99,80	
	12,24	244,8	17,22	344,4	99,80	
	12,23	244,6	17,23	344,6	100,00	

ANEXO G

Tabla 56. Repetibilidad mediante estándares de 50, 100 y 300 mg/L de CaCO_3

Replicas	Volumen	STD-50	Volumen	SDT-100	Volumen	SDT-300
	mL	mg/L	mL	mg/L	mL	mg/L
1	2,51	50,20	5,01	100,20	15,02	300,40
2	2,50	50,00	5,00	100,00	15,01	300,20
3	2,50	50,00	4,99	99,80	15,01	300,20
4	2,51	50,20	5,01	100,20	15,00	300,00
5	2,50	50,00	5,00	100,00	15,00	300,00
6	2,50	50,00	5,01	100,20	15,00	300,00
7	2,51	50,20	5,00	100,00	15,01	300,20
X		50,1		100,1		300,1
S		0,11		0,15		0,15
%CV		0,21		0,15		0,05

Tabla 57. Test de Cochran

Concentración mg/L	Factor repuesto	promedio	Desviación estándar	Varianza
STD-50	50,20	50,09	0,11	0,011429
	50,00			
	50,00			
	50,20			
	50,00			
	50,00			
	50,20			
STD-100	100,20	100,06	0,15	0,022857
	100,00			
	99,80			
	100,20			
	100,00			
	100,20			
	100,00			
STD-300	300,40	300,14	0,15	0,022857
	300,20			
	300,20			
	300,00			
	300,00			
	300,00			
	300,20			

Tabla 58. Reproducibilidad del sistema mediante estándares de 50, 100 y 300 mg/L de CaCO_{3klz}

	Ensayos	Replicas	50 mg/L	100 mg/L	300 mg/L
			mg/L	mg/L	mg/L
Analista 1	Día 1	1	50,00	100,40	300,00
		2	50,00	100,00	300,20
		3	50,00	100,00	300,40
		4	50,20	100,20	300,00
		5	50,20	100,60	300,00
		6	50,00	100,00	299,60
		7	50,20	100,40	300,00
		X	50,09	100,23	300,03
		S	0,11	0,24	0,24
		%CV	0,21	0,24	0,08
Analista 1	Día 2	1	50,20	100,20	300,40
		2	50,00	100,00	300,20
		3	50,00	99,80	300,20
		4	50,20	100,20	300,00
		5	50,00	100,00	300,00
		6	50,00	100,20	300,00
		7	50,20	100,00	300,20
		X	50,1	100,1	300,1
		S	0,11	0,15	0,15
		%CV	0,21	0,15	0,05
Analista 1	Día 3	1	50,20	100,20	300,20
		2	50,00	100,20	300,20
		3	50,00	100,00	300,00
		4	50,20	99,80	300,20
		5	50,00	100,00	300,00
		6	50,20	100,20	300,20
		7	50,00	100,00	300,00
		X	50,1	100,1	300,1
		S	0,11	0,15	0,11
		%CV	0,21	0,15	0,04

ANEXO H

- Incertidumbre std CaCO_3 de 1000mg/l.

Tabla 61. Incertidumbre pesaje de CaCO_3

	μ_1	Desviación estándar de la balanza (s)	μ_2	Uc	Peso de CaCO_3 para preparación del estándar (g)	IER1
9.56,E-05	4.78,E-05	0.0001	4.47E-05	6.55,E-05	1.0090	6.49,E-05

Tabla 62. Incertidumbre pureza de CaCO_3

% de pureza del CaCO_3	(% pureza/100)	u3(reportado pureza etiqueta)	u3/100	μ_4	IER2
99,98	0,9998	2,00,E-04	2E-06	1,15,E-06	1,15,E-06

Tabla 63. Incertidumbre matraz preparación de estándar

Tolerancia del matraz	μ_5	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatura	μ_6	Desviación estándar del matraz	μ_7	Uc	IER3
0,4	2,31,E-01	1000	5	6,06,E-01	0,2686	1,02E-01	6,57,E-01	6,57,E-04

- Incertidumbre preparación titulante EDTA 0,01 m

Tabla 63. Incertidumbre pesaje del EDTA

Incertidumbre calibración de la balanza	μ_8	Desviación estándar de la balanza (s)	μ_9	Uc	Peso de EDTA para preparación del Titulante (g)	IER4
1,03,E-04	5,13E-05	0,0001	4,47E-05	6,81,E-05	3,7243	1,83,E-05

Tabla 64. Incertidumbre pureza del EDTA

% de pureza del EDTA	(% pureza/100)	μ_{10} (reportado pureza etiqueta)	$\mu_{10}/100$	μ_{11}	IER5
98	0,98	0,02	2,00,E-04	1,15,E-04	1,18E-04

Tabla 65. Incertidumbre matraz preparación del EDTA

Tolerancia del matraz	μ_{12}	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{13}	Desviación estándar del matraz	μ_{14}	Uc	IER6
0,4	2,31,E-01	1000	5	6,06,E-01	0,2686	1,02E-01	6,57,E-01	6,57,E-04

- Incertidumbre preparación NaOH

Tabla 66. Incertidumbre pesaje del NaOH

Incertidumbre calibración de la balanza	μ_{15}	Desviación estándar de la balanza (s)	μ_{16}	Uc	Peso de NaOH (g)	IER7
1,45,E-04	7,3,E-05	0,0001	4,47E-05	8,52,E-05	20,002	4,26,E-06

Tabla 67. Incertidumbre pureza del NaOH

% de pureza del NaOH	(% pureza/100)	μ_{17} (reportado pureza etiqueta)	$\mu_{17}/100$	μ_{18}	IER8
99	0,99	0,01	0,0001	5,77,E-05	5,83E-05

Tabla 68. Incertidumbre matraz de preparación de NaOH

Tolerancia del matraz	μ_{19}	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{20}	Desviación estándar del matraz	μ_{21}	Uc	IER9
0,4	2,31,E-01	1000	5	6,06,E-01	0,2686	1,02E-01	6,57,E-01	6,57,E-04

- Incertidumbre de la bureta

Tabla 69. Incertidumbre de la bureta

Tolerancia de la Bureta	μ_{22}	Volumen de la Bureta (mL)	Reporte calibración bureta	IER10
0,01	5,77,E-03	50	1,6,E-02	8,00,E-03

- Incertidumbre de las alícuotas de estándares usado

Tabla 70. Incertidumbre alícuota estándar LDM

Tolerancia de la probeta para alícuota LDM	μ_{23}	Volumen de la probeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{24}	Desviación estándar de la probeta	μ_{25}	Uc	IER11
0,5	2,89,E-01	100	5	6,06,E-02	0,0747	0,028233946	2,96,E-01	2,96,E-03

Tabla 71. Incertidumbre alícuota estándar bajo

Tolerancia de la probeta para alícuota estándar bajo	μ_{26}	Volumen de la probeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{27}	Desviación estándar de la probeta	μ_{28}	Uc	IER11
0,5	2,89,E-01	50	5	3,03,E-02	0,2115	0,079939486	3,01,E-01	6,02,E-03

Tabla 72. Incertidumbre alícuota estándar medio

Tolerancia de la probeta para alícuota estándar Medio	μ_{29}	Volumen de la probeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{30}	Desviación estándar de la probeta	μ_{31}	Uc	IER12
0,5	2,89,E-01	50	5	3,03,E-02	0,2115	0,079939486	3,01,E-01	6,02,E-03

Tabla 73. Incertidumbre alícuota estándar alto

Tolerancia de la probeta para alícuota estándar Alto	μ_{32}	Volumen de la probeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{33}	Desviación estándar de la probeta	μ_{34}	Uc	IER13
0,5	2,89,E-01	50	5	3,03,E-02	0,2115	0,079939486	3,01,E-01	6,02,E-03

- incertidumbre preparación de estándares LDM, bajo, medio y alto

Tabla 74. Incertidumbre pipeta usada para preparar LDM

Tolerancia de Pipeta	μ_{35}	Volumen de pipeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{36}	Desviación estándar de la pipeta	μ_{37}	Uc	IER14
0,08	4,62,E-02	5	5	6,06,E-02	0.3292	1,24E-01	1,33,E-01	2,66,E-02

Tabla 75. Incertidumbre matraz usado para preparar LDM

Tolerancia del matraz	μ_{38}	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{39}	Desviación estándar del matraz	μ_{40}	Uc	IER15
0,4	2,31,E-01	1000	5	6,06,E-01	0,2686	1,02E-01	6,57,E-01	6,57,E-04

Tabla 75. Incertidumbre pipeta usada para preparar estándar bajo

Tolerancia de Pipeta	μ_{41}	Volumen de pipeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{42}	Desviación estándar de la pipeta	μ_{43}	Uc	IER14
0,05	2,89,E-02	50	5	3,03,E-02	0,0132	4,99E-03	4,22,E-02	8,43,E-04

Tabla 76. Incertidumbre matraz usado para preparar estándar bajo

Tolerancia del matraz	μ_{44}	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{45}	Desviación estándar del matraz	μ_{46}	Uc	
0,4	2,31,E-01	1000	5	6,06,E-01	0,2686	1,02E-01	6,57,E-01	6,57,E-04

Tabla 77. Incertidumbre pipeta usada para preparar estándar medio

Tolerancia de pipeta	μ_{47}	Volumen de pipeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{48}	Desviación estándar de la pipeta	μ_{49}	Uc	IER16
0,08	4,62,E-02	100	5	6,06,E-02	0,035	1,38E-02	7,75,E-02	7,75,E-04

Tabla 78. Incertidumbre matraz usado para preparar estándar medio

Tolerancia del matraz	μ_{50}	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{51}	Desviación estándar del matraz	μ_{52}	Uc	IER17
0,4	2,31,E-01	1000	5	6,06,E-01	0,2686	1,02E-01	6,57,E-01	6,57,E-04

Tabla 79. Incertidumbre pipeta usada para preparar estándar alto

Tolerancia de pipeta	μ_{53}	Volumen de pipeta (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{54}	Desviación estándar de la pipeta	μ_{55}	Uc	IER18
0,08	4,62,E-02	100	5	6,06,E-02	0,035	1,38E-02	7,75,E-02	7,75,E-04

Tabla 80. Incertidumbre matraz usado para preparar estándar alto

Tolerancia del matraz	μ_{56}	Volumen del Matraz (mL)	Diferencia de temperatura	μ_{57}	Desviación estándar del matraz	μ_{58}	Uc	IER19
0,4	2,31,E-01	1000	5	6,06,E-01	0,2686	1,02E-01	6,57,E-01	6,57,E-04

- Repetibilidad y reproducibilidad

Tabla 81. Incertidumbre generada por la repetibilidad

	STD-5	STD-50	STD-100	STD-300	AGUA POTABLE	AGUA NATURAL	AGUA RESIDUAL
Promedio	5,06	50,09	100,06	300,14	30,51	28,09	244,60
s	0,08	0,11	0,15	0,15	0,11	0,11	0,12
%CV	1,56	0,21	0,15	0,05	0,35	0,38	0,05
Ucomb	2,97E-02	4,04E-02	5,71E-02	5,71E-02	4,04E-02	4,04E-02	4,36E-02
IER	5,88E-03	8,07E-04	5,71E-04	1,90E-04	1,32E-03	1,44E-03	1,78E-04

Tabla 82. Incertidumbre generada por la repetibilidad

	STD-50	STD-100	STD-300
PROM	50,2	100,5	300,0
s	0,37	0,77	1,64
%CV	0,73	0,77	0,55
Ucomb	6,90E-02	1,46E-01	3,10E-01
IER	1,37E-03	1,46E-03	1,03E-03

ANEXO I

Tabla 83. Plan de validación dureza total

PARÁMETRO:	Dureza Total.
MÉTODO:	Titulométrico EDTA.
UNIDADES:	mg CaCO ₃ /L.
MATRICES DE MUESTRAS:	Agua potable, agua natural, agua residual.
VARIABLES A CUANTIFICAR:	LCM, LDM, exactitud, Repetibilidad y reproducibilidad entre analistas y días, recuperación.
MATERIAL DE REFERENCIA:	Estándar primario de CaCO ₃
ENSAYOS A REALIZAR:	
LCM	<p>El LCM se calcula como la concentración del analito correspondiente a la desviación estándar obtenida a niveles bajos multiplicada por un factor, k_q. El valor por defecto para k_q es 10 según IUPAC y si la desviación estándar es aproximadamente constante a bajas concentraciones este multiplicador corresponde a una desviación estándar relativa (RSD) de 10%.</p> <p>Calcular $LCM = \overline{C_s} + K_q \times s$.</p>
LDM	<p>Se preparan y analizan 7 alícuotas del nivel de concentración de 5 mg CaCO₃/L.</p> <p>Calcular el promedio $\overline{C_s}$ y la desviación estándar, s.</p> <p>Calcular $LDM = \overline{C_s} + t_{n-1} \times s$.</p>
INTERVALO DE TRABAJO	No es necesario evaluarlo. Se determina según las muestras típicas.
INTERVALO LINEAL	No aplica.

EXACTITUD	<p>Preparar soluciones estándares con concentraciones de 50, 100 y 300 mg CaCO₃ /L.</p> <p>Se analizan 7 alícuotas de cada solución.</p> <p>Los resultados obtenidos se considerarán estadísticamente aceptados luego de calcular el %ERROR y que este sea ≤10%.</p>
MATRIZ	<p>Se evalúa una muestra de cada matriz con concentraciones diferentes (agua potable, agua natural, agua residual)</p> <p>Se analizan 7 alícuotas de cada muestra.</p>
RECUPERACIÓN	<p>A cada muestra (agua potable, agua natural, agua residual), adicionar una cantidad conocida de solución CaCO₃, de tal manera que se obtengan porcentajes de recuperación entre 80% y 110%.</p> <p>Se analizan 7 alícuotas de cada adicionado, diariamente durante 3 días.</p>
PRECISIÓN: Repetibilidad	<p>Se analizan soluciones, muestras y adicionados 7 veces en un mismo día.</p> <p>Los resultados obtenidos se considerarán estadísticamente aceptados luego de calcular el %CV y que este sea ≤10%</p>
PRECISIÓN: Reproducibilidad	<p>Entre analistas: se hacen los mismos ensayos de repetibilidad sólo para las soluciones estándares.</p>
REPETICIONES:	<p>Se analiza cada solución y muestra 7 veces al día todas durante tres días.</p>
OBSERVACIONES:	

ANEXO J

Tabla 84. Plan de validación dureza cálcica

PARÁMETRO:	Dureza Cálcica.
MÉTODO:	Titulométrico EDTA.
UNIDADES:	mg CaCO ₃ /L.
MATRICES DE MUESTRAS:	Agua potable, agua natural, agua residual.
VARIABLES A CUANTIFICAR:	LCM, LDM, exactitud, Repetibilidad y reproducibilidad entre analistas y días, recuperación.
MATERIAL DE REFERENCIA:	Estándar primario de CaCO ₃
ENSAYOS A REALIZAR:	
LCM	<p>El LCM se calcula como la concentración del analito correspondiente a la desviación estándar obtenida a niveles bajos multiplicada por un factor, k_q. El valor por defecto para k_q es 10 según IUPAC y si la desviación estándar es aproximadamente constante a bajas concentraciones este multiplicador corresponde a una desviación estándar relativa (RSD) de 10%.</p> <p>Calcular $LCM = \overline{C_s} + K_q \times s$.</p>
LDM	<p>Se preparan y analizan 7 alícuotas del nivel de concentración de 5 mg CaCO₃/L.</p> <p>Calcular el promedio C_s y la desviación estándar, s.</p> <p>Calcular $LDM = \overline{C_s} + t_{n-1} \times s$.</p>
INTERVALO DE TRABAJO	No es necesario evaluarlo. Se determina según las muestras típicas.
INTERVALO LINEAL	No aplica.

EXACTITUD	<p>Preparar soluciones estándares con concentraciones de 50, 100 y 300 mg CaCO₃ /L.</p> <p>Se analizan 7 alícuotas de cada solución.</p> <p>Los resultados obtenidos se considerarán estadísticamente aceptados luego de calcular el %ERROR y que este sea ≤10%.</p>
MATRIZ	<p>Se evalúa una muestra de cada matriz con concentraciones diferentes (agua potable, agua natural, agua residual)</p> <p>Se analizan 7 alícuotas de cada muestra.</p>
RECUPERACIÓN	<p>A cada muestra (agua potable, agua natural, agua residual), adicionar una cantidad conocida de solución CaCO₃, de tal manera que se obtengan porcentajes de recuperación entre 80% y 110%.</p> <p>Se analizan 7 alícuotas de cada adicionado, diariamente durante 3 días.</p>
PRECISIÓN: Repetibilidad	<p>Se analizan soluciones, muestras y adicionados 7 veces en un mismo día.</p> <p>Los resultados obtenidos se considerarán estadísticamente aceptados luego de calcular el %CV y que este sea ≤10%</p>
PRECISIÓN: Reproducibilidad	<p>Entre analistas: se hacen los mismos ensayos de repetibilidad sólo para las soluciones estándares.</p>
REPETICIONES:	<p>Se analiza cada solución y muestra 7 veces al día todas durante tres días.</p>
OBSERVACIONES:	